Ankündigung.

Der grossartige Aufschwung, welchen die Naturwissenschaften in unserer Zeit erfahren haben, ist, wie allgemein anerkannt wird, nicht zum kleinsten Maasse durch die Ausbildung und Verbreitung der Unterrichtsmittel, der Experimentalvorlesungen, Laboratorien u. s. w. bedingt. Während aber durch die vorhandenen Einrichtungen zwar die Kenntniss des gegenwärtigen Inhaltes der Wissenschaft auf das erfolgreichste vermittelt wird, haben hochstehende und weitblickende
Män … ıer der
gege … nur zu
oft a … innes
und … n, auf
wel…
… ır der
exa… : Form
und … en der
gesa… n und
Lern … Inter-
rich … Vissen-
scha… ch ein
For … grund-
lege… ischen
sich … hen in
ihne… ıarren,
und … bilden
jene … n und
förde…
… ihrem
Nam … Mathe-
mati… en aus
den … hemie
(eins … n.
… rthur
von … durch
herv… t wer-
den. … n: für
Astr… of. Dr.
War … nchen),
für … Chemie
Prof.

Nr. … theorie.
… ℳ —.50.

- 4. … herausgegeben v. W. Ostwald. (52 S.) ℳ —.80.
- 8. A. Avogadro u. Ampère, Abhandlungen zur Molekulartheorie. (1811 u. 1814.) Mit 3 Taf. Herausg. von W. Ostwald. (50 S.) ℳ 1.20.

Fortsetzung auf der dritten Seite des Umschlages.

Chemische Analyse

durch

SPECTRALBEOBACHTUNGEN

von

G. KIRCHHOFF und R. BUNSEN.

(1860.)

Herausgegeben

von

W. Ostwald.

Mit 2 Tafeln und 7 Figuren im Text.

LEIPZIG
VERLAG VON WILHELM ENGELMANN
1895.

[161]

Chemische Analyse durch Spectralbeobachtungen

von

G. Kirchhoff und **R. Bunsen.**

Erste Abhandlung*).

Es ist bekannt, dass manche Substanzen die Eigenschaft haben, wenn sie in eine Flamme gebracht werden, in dem Spectrum derselben gewisse helle Linien hervortreten zu lassen. Man kann auf diese Linien eine Methode der qualitativen Analyse gründen, welche das Gebiet der chemischen Reactionen erheblich erweitert und zur Lösung bisher unzugänglicher Probleme führt. Wir beschränken uns hier zunächst nur darauf, diese Methode für die Metalle der Alkalien und alkalischen Erden zu entwickeln und ihren Werth an einer Reihe von Beispielen zu erläutern.

Die erwähnten Linien zeigen sich um so deutlicher, je höher die Temperatur und je geringer die eigene Leuchtkraft der Flamme ist. Die von Einem von uns angegebene Gaslampe**) liefert eine Flamme von sehr hoher Temperatur und sehr kleiner Leuchtkraft; dieselbe ist daher vorzugsweise geeignet zu Versuchen über die jenen Substanzen eigenthümlichen hellen Linien.

Auf Tafel I sind die Spectren dargestellt, welche die genannte Flamme giebt, wenn die so rein als möglich dargestellten Chlorverbindungen von Kalium, Natrium, Lithium, Strontium, Calcium, Baryum in ihr verflüchtigt werden. Das Sonnenspectrum ist, um die Orientirung zu erleichtern, beigefügt.

---

*) Poggend. Annal. Bd. 110, S. 161—189. 1860.

**) Poggend. Annal. Bd. 100, S. 85. 1856.

Die zu den Versuchen benutzte Kaliumverbindung wurde durch Glühen von chlorsaurem Kali, welches zuvor sechs bis achtmal umkrystallisirt war, dargestellt.

[**162**] Das Chlornatrium setzten wir aus reinem kohlensaurem Natron und Salzsäure zusammen, und reinigten dasselbe gleichfalls durch öfters wiederholtes Umkrystallisiren.

Das Lithionsalz war durch vierzehnmalige Fällung mit kohlensaurem Ammoniak gereinigt.

Zur Darstellung der Calciumverbindung diente ein möglichst reiner, in Salzsäure gelöster Marmor. Aus der Lösung desselben wurde durch fractionirte Fällung mit kohlensaurem Ammoniak kohlensaurer Kalk in zwei Portionen niedergeschlagen, von welchen nur die zuletzt niederfallende in salpetersauren Kalk verwandelt wurde. Das so erhaltene Kalksalz lösten wir zu wiederholten Malen in absolutem Alkohol auf und verwandelten es endlich nach Verflüchtigung des Alkohols und Fällung mit kohlensaurem Ammoniak durch Salzsäure in die Chlorverbindung.

Um das Chlorbaryum rein zu erhalten, extrahirten wir die käufliche Verbindung zu wiederholten Malen durch Zusammenreiben und Kochen mit nicht ganz absolutem Alkohol. Der so extrahirte, von Alkohol befreite, in Wasser gelöste Rückstand ward fractionirt in zwei Portionen gefällt, nur die zweite in Salzsäure gelöst und das erhaltene Chlorbaryum noch weiter durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt.

Um das Chlorstrontium möglichst rein zu gewinnen, wurde die käufliche Verbindung wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt, fractionirt in zwei Portionen mit kohlensaurem Ammoniak gefällt, die zweite Fällung in Salpetersäure gelöst und das salpetersaure Salz durch Zusammenreiben und Auskochen mit Alkohol von den letzten Spuren Kalk befreit. Aus dem so gereinigten Producte wurde endlich durch Fällen mit kohlensaurem Ammoniak und Auflösen des Niederschlags in Salzsäure das Chlorstrontium erhalten. Alle diese Reinigungen geschahen, soweit es ausführbar war, in Platingefässen.

In Fig. 1 S. 5 ist der Apparat abgebildet, dessen wir uns meistens zur Beobachtung der Spectren bedient haben. *A* ist ein innen geschwärzter Kasten, dessen Boden die [**163**] Gestalt eines Trapez hat und der auf drei Füssen ruht; die beiden schiefen Seitenwände desselben, die einen Winkel von etwa 58° mit einander bilden, tragen die beiden kleinen Fernröhre *B* und *C*. Die Ocularlinsen des ersteren sind entfernt

und ersetzt durch eine Platte, in der ein aus zwei Messingschneiden gebildeter Spalt sich befindet, der in den Brennpunkt der Objectivlinse gestellt ist. Vor dem Spalt steht die Lampe *D* so, dass der Saum ihrer Flamme von der Axe des Rohres *B* getroffen wird. Etwas unterhalb der Stelle, wo die Axe den Saum trifft, läuft in denselben das zu einem kleinen Oehr gebogene Ende eines sehr feinen Platindrahtes, der von dem Träger *E* gehalten wird; diesem Oehr ist eine Perle der zu untersuchenden, vorher entwässerten Chlorverbindung angeschmolzen. Zwischen den Objectiven der Fernröhre *B* und *C* steht ein Hohlprisma *F* von 60° brechendem Winkel, das mit Schwefelkohlenstoff angefüllt ist. Das Prisma

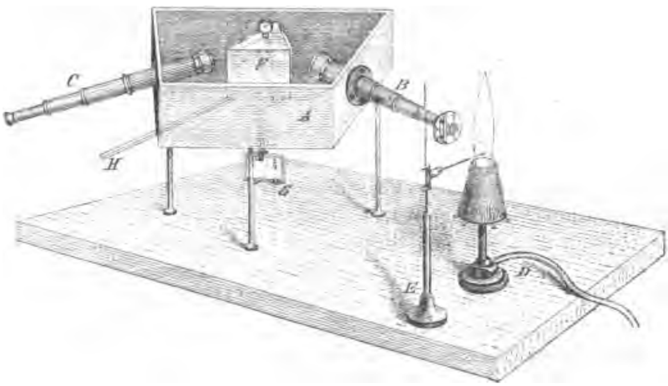


Fig. 1.

ruht auf einer Messingplatte, die um eine verticale Axe drehbar ist. Diese Axe trägt an ihrem unteren Ende den Spiegel *G* und darüber den Arm *H*, der als Handhabe dient, um das Prisma und den Spiegel zu drehen. Gegen den Spiegel ist ein kleines Fernrohr gerichtet, welches dem hindurchblickenden Auge das Spiegelbild einer in geringer Entfernung aufgestellten horizontalen Skale zeigt. Durch Drehung des Prismas kann man das ganze Spectrum der Flamme bei dem Verticalfaden des Fernrohrs *C* vorbeiführen und jede Stelle des Spectrums mit diesem Faden zur Deckung bringen. Einer jeden Stelle des Spectrums entspricht eine an der Skale zu machende Ablesung. Ist das Spectrum sehr lichtschwach, so

wird der Faden des Fernrohrs C beleuchtet mit Hülfe einer Linse, die einen Theil der von einer Lampe ausgehenden Strahlen durch eine kleine Oeffnung wirft, die in der Ocularröhre des Fernrohrs C seitlich angebracht ist.

Die auf der Taf. I dargestellten, mit Hülfe der oben erwähnten reinen Chlorverbindungen erzeugten Spectren haben wir mit denjenigen verglichen, welche man erhält, wenn man die Bromide, Jodide, Oxydhydrate, die schwefelsauren und kohlensauren [164] Salze der entsprechenden Metalle in folgende Flammen bringt:

in die Flamme des Schwefels,
» » » » Schwefelkohlenstoffs,
» » » » wasserhaltigen Alkohols,
» » nicht leuchtende Flamme des Leuchtgases,
» » Flamme des Kohlenoxydgases,
» » » » Wasserstoffs und
» » Knallgasflamme.

Bei dieser umfassenden und zeitraubenden Untersuchung, deren Einzelheiten wir übergehen zu dürfen glauben, hat sich herausgestellt, dass die Verschiedenheit der Verbindungen, in denen die Metalle angewandt wurden, die Mannigfaltigkeit der chemischen Processe in den einzelnen Flammen und der ungeheure Temperaturunterschied dieser letzteren *keinen Einfluss auf die Lage der den einzelnen Metallen entsprechenden Spectrallinien ausübt.*

Wie bedeutend die erwähnten Temperaturunterschiede sind, ergiebt sich aus der folgenden Betrachtung.

Man gelangt zu einer Schätzung der Temperatur einer Flamme mit Hülfe der Gleichung

$$t = \frac{\Sigma g w}{\Sigma p s},$$

in der t die fragliche Temperatur der Flamme, g das Gewicht eines der mit Sauerstoff verbrennenden Stoffe, w die Verbrennungswärme desselben, p das Gewicht und s die specifische Wärme eines der Verbrennungsproducte bedeutet.[1])

Nimmt man die Verbrennungswärme

des	Schwefels	zu	2240° C.
»	Schwefelkohlenstoffs	»	3400
»	Wasserstoffs	»	34462
»	Grubengases	»	13063

des	Elayls	zu	11640° C.
»	Ditetryls	»	11529
»	Kohlenoxyds	»	2403

an und setzt nach *Regnault* die specifische Wärme bei constantem Druck

[165]

für	schweflige Säure	=	0,1553
»	Kohlensäure	=	0,2164
»	Stickstoff	=	0,2440
»	Wasserdampf	=	0,4750,

so findet man hiernach die Temperatur

der	Schwefelflamme	1820° C.
»	Schwefelkohlenstoffflamme . .	2195
»	Leuchtgasflamme *)	2350
»	Kohlenoxydflamme **)	3042
»	Wasserstoffflamme in Luft ***)	3258
»	Knallgasflamme †)	8061

Es zeigte sich, dass dieselbe Metallverbindung in einer dieser Flammen ein um so intensiveres Spectrum giebt, je höher die Temperatur derselben ist. Von den Verbindungen desselben Metalls liefert in *einer* Flamme diejenige die grössere Lichtstärke, der eine grössere Flüchtigkeit zukommt.

Um noch einen weiteren Beleg dafür zu erhalten, dass jedes der mehrfach genannten Metalle immer dieselben hellen Linien in dem Spectrum hervortreten lässt, haben wir die gezeichneten Spectren mit denjenigen verglichen, welche ein elektrischer Funke gewährt, der zwischen Elektroden, die aus jenen Metallen bestehen, überspringt.

Kleine Stücke von Kalium, Natrium, Lithium, Strontium und Calcium wurden an feine Platindrähte gebunden und in Glasröhren paarweise so eingeschmolzen, dass sie durch einen Zwischenraum von 1 bis 2 mm von einander getrennt waren und die Drähte die Glaswand durchdrangen. Jede dieser Röhren wurde vor dem Spalt des Spectralinstrumentes aufgestellt: mit Hülfe eines *Ruhmkorff*'schen Inductionsapparates liessen wir zwischen den genannten Metallstücken elektrische

*) *Liebig*'s Ann., 111. S. 258.
**) Gasometrische Methode von *R. Bunsen*, S. 254.
***) Ebendaselbst.
†) Ebendaselbst.

Funken überspringen und verglichen das Spectrum derselben mit dem Spectrum einer Gasflamme, in welche die Chlorverbindung des entsprechenden Metalls gebracht [166] war. Die Flamme befand sich hinter der Glasröhre. Indem der *Ruhmkorff*'sche Apparat abwechselnd in und ausser Thätigkeit gesetzt wurde, war es leicht, ohne Messung sich mit Schärfe davon zu überzeugen, dass in dem glänzenden Spectrum des Funkens die hellen Linien des Flammenspectrums unverrückt vorhanden waren. Ausser diesen traten in dem Funkenspectrum noch andere helle Linien auf, von denen ein Theil der Anwesenheit von fremden Metallen in den Elektroden, ein anderer dem Stickstoff, der die Röhren erfüllte, nachdem der Sauerstoff einen Theil der Elektroden oxydirt hatte, zugeschrieben werden muss*).

Es erscheint hiernach unzweifelhaft, dass die hellen Linien der gezeichneten Spectren als sichere Kennzeichen der Anwesenheit der betreffenden Metalle betrachtet werden dürfen. Sie können als Reactionsmittel dienen, durch welche diese Stoffe schärfer, schneller und in geringeren Mengen sich nachweisen lassen, als durch irgend ein anderes analytisches Hülfsmittel.

Die abgebildeten Spectren beziehen sich auf den Fall, dass der Spalt so weit ist, dass von den dunkeln Linien des Sonnenspectrums nur die deutlichsten wahrnehmbar sind, dass die Vergrösserung des Beobachtungs-Fernrohres eine geringe (etwa viermalige) und die Lichtstärke eine mässige ist. Diese Bedingungen scheinen uns die vortheilhaftesten, wenn es sich darum handelt, eine chemische Analyse durch Spectralbeobachtungen auszuführen. Der Anblick der Spectren kann unter anderen Bedingungen ein wesentlich anderer sein. Wird die Reinheit des Spectrums vermehrt, so zerfallen viele von den als einfach gezeichneten Linien in mehrere, [167] die Natriumlinie z. B. in zwei; wird die Lichtstärke vermehrt,

---

*) Als wir bei einem Versuche mit Strontiumelektroden ein mit Wasserstoff statt mit Stickstoff gefülltes Röhrchen anwandten, verwandelte sich der Funkenstrom sehr bald in einen Lichtbogen, während die Wände des Röhrchens sich mit einem grauen Beschlage bedeckten. Beim Oeffnen des Röhrchens unter Steinöl zeigte es sich, dass das Wasserstoffgas verschwunden und ein luftleerer Raum entstanden war. Das Gas scheint daher bei den ungeheuren Temperaturen des elektrischen Funkens das Strontiumoxyd, welches nicht völlig von der Oberfläche des Metalls entfernt worden war, reducirt zu haben.

so zeigen sich in mehreren der gezeichneten Spectren neue Linien, und die Verhältnisse der Helligkeiten der alten werden andere. Im Allgemeinen wächst bei Vermehrung der Lichtstärke die Helligkeit einer dunkleren Linie schneller als die einer helleren, doch so, dass jene nicht diese überholt. Ein deutliches Beispiel hierfür bieten die beiden Lithiumlinien. Nur eine Ausnahme haben wir von dieser Regel beobachtet, und zwar bei der Linie $Ba\eta$, welche bei geringer Lichtstärke gar nicht wahrnehmbar ist, während $Ba\gamma$ sehr deutlich erscheint und bei grosser Lichtstärke sehr viel heller als diese ist. Diese Thatsache scheint uns von Wichtigkeit und wir werden dieselbe einer weiteren Untersuchung unterwerfen.

Es sollen jetzt die Eigenthümlichkeiten der einzelnen Spectren, deren Kenntniss in praktischer Hinsicht von Wichtigkeit ist, näher besprochen, und die Vortheile, welche die auf sie gegründete chemisch-analytische Methode bietet, hervorgehoben werden.

Natrium.

Von allen Spectralreactionen ist die des Natriums am empfindlichsten. Die gelbe Linie $Na\alpha$, die einzige, welche das Natriumspectrum aufzuweisen hat, fällt mit der *Fraunhofer*'schen Linie *D* zusammen und zeichnet sich durch ihre besonders scharfe Begrenzung und ihre ausserordentliche Helligkeit aus. Ist die Flammentemperatur sehr hoch und die Menge der angewandten Substanz sehr gross, so zeigen sich in den nächsten Umgebungen der Linie Spuren eines continuirlichen Spectrums. Schon an sich sehr schwache, in ihre Nähe fallende Linien anderer Stoffe erscheinen dann noch mehr geschwächt und werden daher nicht selten erst sichtbar, wenn die Natriumreaction zu erlöschen beginnt.

An der Sauerstoff-, Chlor-, Jod- und Brom-Verbindung, an dem schwefelsauren und kohlensauren Salze zeigt sich die Reaction am deutlichsten. Allein selbst bei den kieselsauren, [168] borsauren, phosphorsauren und anderen feuerbeständigen Salzen fehlt sie nicht.

Schon *Swan**) hat auf die Kleinheit der Kochsalzmengen aufmerksam gemacht, welche die Natriumlinie noch deutlich hervorbringen können.

*) Poggend. Ann. Bd. 100. S. 311.

Folgender Versuch zeigt, dass die Chemie keine einzige Reaction aufzuweisen hat, welche sich auch nur im Entferntesten mit dieser spectralanalytischen Bestimmung des Natriums an Empfindlichkeit vergleichen liesse. Wir verpufften in einer vom Standorte unseres Apparates möglichst entlegenen Ecke des Beobachtungszimmers, welches ungefähr 60 Kubikmeter Luft fasst, 3 Milligramm chlorsaures Natron mit Milchzucker, während die nicht leuchtende Lampe vor dem Spalt beobachtet wurde. Schon nach wenigen Minuten gab die allmählich sich fahlgelblich färbende Flamme eine starke Natriumlinie, welche erst nach 10 Minuten wieder völlig verschwunden war. Aus dem Gewichte des verpufften Natronsalzes und der im Zimmer enthaltenen Luft lässt sich leicht berechnen, dass in einem Gewichtstheile der letzteren nicht einmal $\frac{1}{20000000}$ Gewichtstheil Natronrauch suspendirt sein konnte. Da sich die Reaction in der Zeit einer Secunde mit aller Bequemlichkeit beobachten lässt, in dieser Zeit aber nach dem Zufluss und der Zusammensetzung der Flammengase nur ungefähr 50 ccm oder 0,0647 g Luft, welche weniger als $\frac{1}{20000000}$ des Natronsalzes enthalten, in der Flamme zum Glühen gelangen, so ergiebt sich, dass das Auge noch weniger als $\frac{1}{3000000}$ Milligramm des Natronsalzes mit der grössten Deutlichkeit zu erkennen vermag. Bei einer solchen Empfindlichkeit der Reaction wird es begreiflich, dass nur selten in glühender atmosphärischer Luft eine deutliche Natronreaction fehlt. Die Erde ist auf mehr als zwei Drittel ihrer Oberfläche mit einer Kochsalzlösung bedeckt, welche von den zu Schaumfällen sich überstürzenden Meereswogen unaufhörlich in Wasserstaub verwandelt wird. Die Meerwassertröpfchen, welche [169] auf diese Art in die Atmosphäre gelangen, verdunsten und hinterlassen kochsalzhaltige Sonnenstäubchen, die zwar einen der Grösse nach wechselnden, aber wie es scheint nur selten fehlenden Gemengtheil der Atmosphäre ausmachen, und die vielleicht dazu bestimmt sind, den kleinen Organismen die Salze zuzuführen, welche die grösseren Pflanzen und Thiere dem Boden entnehmen. Dieser durch Spectralanalyse leicht erweisliche Kochsalzgehalt der Luft verdient noch in einer andern Hinsicht Beachtung. Wenn es nämlich, wie man jetzt wohl kaum mehr bezweifeln kann, katalytische Einflüsse sind, welche die miasmatische Verbreitung der Krankheiten vermitteln, so möchte eine antiseptisch wirkende Substanz, wie das Kochsalz, selbst in verschwindend kleiner Menge wohl kaum ohne

wesentlichen Einfluss auf solche Vorgänge in der Luft sein können. Aus täglichen, längere Zeit fortgesetzten Spectralbeobachtungen wird sich leicht erkennen lassen, ob die Intensitätsänderungen der durch die atmosphärischen Natriumverbindungen erzeugten Spectrallinie *Na α* mit dem Erscheinen und mit der Verbreitungsrichtung endemischer Krankheiten in irgend einem Zusammenhange steht.

In der unerhörten Empfindlichkeit dieser Natronreaction ist zugleich der Grund zu suchen, dass alle der Luft ausgesetzten Gegenstände nach einiger Zeit bei dem Erhitzen in der Flamme die Natriumlinie zeigen, und dass es nur bei wenigen Verbindungen gelingt, selbst wenn man sie zehn- und mehrmal aus Wasser, das nur mit Platingefässen in Berührung kam, umkrystallisirt, die letzte Spur der Linie *Na α* zu beseitigen. Ein haarförmiger Platindraht, den man durch Ausglühen von jeder Spur Natron befreit hat, zeigt die Reaction auf das Deutlichste wieder, wenn man ihn einige Stunden der Luft ausgesetzt hat. Nicht minder zeigt sie der Staub, welcher sich in Zimmern aus der Luft absetzt, so dass z. B. das Abklopfen eines bestäubten Buches schon genügt, um in einer Entfernung von mehreren Schritten das heftigste Aufblitzen der *Na α*-Linie zu bewirken.

[170] Lithium.

Der glühend leuchtende Dampf der Lithiumverbindungen giebt zwei scharf begrenzte Linien, eine gelbe sehr schwache *Li β* und eine rothe, glänzende Linie *Li α*. An Sicherheit und Empfindlichkeit übertrifft auch diese Reaction alle in der analytischen Chemie bisher bekannten. Der Natriumreaction steht sie indessen an Empfindlichkeit etwas nach, vielleicht nur weil das Auge für gelbe Strahlen empfindlicher ist als für rothe. Durch Verpuffen von 9 Milligramm kohlensaurem Lithium mit einem grossen Ueberschuss von Milchzucker und chlorsaurem Kali in der ungefähr 60 Kubikmeter fassenden Luft des Zimmers war die Linie schon deutlich sichtbar. Das Auge kann daher auf diese Weise, wie eine der oben angeführten ähnliche Rechnung zeigt, noch weniger als $\frac{9}{1000000}$ eines Milligramms kohlensaures Lithium mit der grössten Schärfe erkennen. 0,05 g desselben Salzes, auf die erwähnte Art verpufft, ertheilte der Luft desselben Zimmers

die Fähigkeit, länger als eine Stunde andauernd die *Liα*-Linie hervorzubringen.

Die Sauerstoff-, Chlor-, Jod- und Bromverbindung ist am geeignetsten zur Erkennung des Lithiums. Aber auch das kohlensaure, schwefelsaure und selbst das phosphorsaure Salz eignen sich fast eben so gut zu diesem Zwecke. Lithionhaltige Fossilien, wie Triphyllin, Triphan, Petalit, Lepidolith brauchen nur in die Flamme gehalten zu werden, um ohne weiteres die Linie *Liα* im intensivsten Glanze zu geben. Auf diese Weise lässt sich Lithion in manchen Feldspäthen, z. B. in Orthoklas von Baveno unmittelbar nachweisen. Die Linie zeigt sich dann nur einige Augenblicke lang gleich nach dem Einbringen der Probe in die Flamme. So zeigten sich als lithionhaltig die Glimmer von Altenberg und Penig, als frei von Lithium dagegen Glimmer von Miask, Aschaffenburg, Modum, Bengalen, Pensylvanien etc. Wo in natürlich vorkommenden Silicaten nur ein verschwindend kleiner Lithiongehalt auftritt, entzieht sich derselbe der unmittelbaren Beobachtung. Die Prüfung geschieht dann in solchen Fällen am besten auf folgende Weise: man digerirt [**171**] und verdampft eine kleine Menge der zu prüfenden Substanz mit Flusssäure oder Fluorammonium, dampft etwas Schwefelsäure über dem Rückstand ab und zieht die trockne Masse mit absolutem Alkohol aus. Die zur Trockenheit abgedampfte alkoholische Lösung wird dann noch einmal mit Alkohol extrahirt und die so erhaltene Flüssigkeit auf einer möglichst flachen Glasschale verdunstet. Der Anflug, welcher dabei zurückbleibt, lässt sich leicht mittels eines Radirmessers zusammenschaben und am Platindrähtchen in die Flamme bringen. $\frac{1}{10}$ Milligramm davon reicht gewöhnlich für den Versuch vollkommen aus. Andere Verbindungen, als kieselsaure, in denen man noch die letzten Spuren Lithion entdecken will, werden nur durch Eindampfen mit Schwefelsäure oder auf irgend einem anderen Wege in schwefelsaure Salze verwandelt und dann ebenso behandelt.

Mit Hülfe dieses Verfahrens lässt sich leicht die unerwartete Thatsache ausser Zweifel setzen, dass das Lithion zu den am allgemeinsten in der Natur verbreiteten Stoffen gehört. Dasselbe liess sich mit der grössten Leichtigkeit schon in 40 Cubikmeter[2]) Meerwasser nachweisen, welches unter 39° 14′ westlicher Länge und 41° 41′ nördlicher Breite im atlantischen Ocean geschöpft war. Asche von Fucoideen (Kelp),

welche vom Golfstrom an die Schottischen Küsten getrieben werden, enthielt erhebliche Spuren davon. Sämmtliche Orthoklase und Quarze aus dem Granit des Odenwaldes, die wir geprüft haben, zeigten sich lithionhaltig. Ein sehr reines Trinkwasser aus einer Quelle am granitischen westlichen Abhange des Neckarthales in Schlierbach bei Heidelberg enthielt Lithion, während die im bunten Sandstein entspringende Quelle, welche die Wasserleitung des hiesigen chemischen Laboratoriums speist, frei davon war. Mineralwasser, bei welchen Lithium kaum noch in 1 Liter nach dem gewöhnlichen analytischen Verfahren nachgewiesen werden kann, zeigen die *Li α*-Linie oft schon, wenn man nur einen Tropfen davon an einem Platindraht in die Flamme bringt*). Alle von uns untersuchten Odenwälder Aschen [172] aus Hölzern, welche auf Granitboden wachsen, sowie Russische und andere käufliche Pottaschen enthalten Lithion. Selbst in den Aschen des Tabaks, der Weinblätter, des Rebholzes und der Weinbeeren**), sowie in der Asche der Feldfrüchte, welche in der Rheinebene bei Waghäusel, Deidesheim und Heidelberg auf nicht granitischem Boden gezogen werden, fehlt das Lithion eben so wenig als in der Milch der Thiere, welche mit jenen Feldfrüchten genährt werden***).

Es braucht kaum bemerkt zu werden, dass ein Gemenge von flüchtigen Natron- und Lithionsalzen neben der Reaction des Natriums die des Lithiums mit einer kaum merklich verminderten Schärfe und Deutlichkeit zeigt. Die rothe Linie des letzteren erscheint durch eine kleine in die Flamme gebrachte Perle noch deutlich sichtbar, wenn diese Perle nur $\frac{1}{1000}$ Lithiumsalz enthält, wobei das Auge für sich an der Flamme selbst nichts als das gelbe Licht des Natriums ohne jede Andeutung einer röthlichen Färbung wahrnimmt. In

---

*) Wenn es sich darum handelt, eine Flüssigkeit in die Flamme zu bringen, so biegt man aus dem einen Ende eines pferdehaardicken Platindrahtes einen kleinen mit einem Durchmesser versehenen Ring und schlägt denselben platt. Lässt man in das so gebildete Oehr einen Flüssigkeitstropfen fallen, so bleibt eine für den Versuch hinreichende Menge darin hängen.

**) In den bei der fabrikmässigen Weinsäurengewinnung fallenden Mutterlaugen concentrirt sich das Lithion so sehr, dass man aus denselben erhebliche Mengen davon darstellen kann.

***) Herr Dr. *Folwarczny* hat sogar in der Asche des menschlichen Blutes und Muskelfleisches durch die Linie *Li α* leicht Lithiumverbindungen nachweisen können.

Folge der grösseren Flüchtigkeit der Lithionsalze hält die Natronreaction gewöhnlich etwas länger an. Wo es sich daher um die Erkennung sehr kleiner Spuren von Lithion neben Natron handelt, muss die Probeperle in die Flamme geschoben werden, während man schon durch das Fernrohr blickt. Man gewahrt dann die Lithiumlinie oft nur auf wenige Augenblicke unter den ersten Verflüchtigungsproducten.

Wo es sich bei der technischen Gewinnung der Lithiumverbindungen um die Auswahl des zu benutzenden Rohmaterials [173] und die Auffindung einer zweckmässigen Darstellungsmethode handelt, gewährt die Spectralanalyse ein Hülfsmittel von unschätzbarem Werthe. So genügt es z. B. schon, von verschiedenen Soolmutterlaugen nur einen Tropfen in der Flamme zu verdampfen und durch das Fernrohr zu beobachten, um sich sogleich zu überzeugen, dass in vielen dieser Salinenrückstände ein reiches, bisher übersehenes Lithionmaterial gegeben ist. Dabei kann man im Verlaufe der Darstellung jeden Verlust an Lithion in den Nebenproducten und Abfällen durch die Spectralreaction unmittelbar verfolgen und so leicht zweckmässigere Darstellungsmethoden als die bisher gebräuchlichen sich aufsuchen*).

Kalium.

Die flüchtigen Kaliumverbindungen geben in der Flamme ein sehr ausgedehntes continuirliches Spectrum, welches nur zwei charakteristische Linien zeigt; die eine $Ka\alpha$ in dem äussersten an die ultrarothen Strahlen grenzenden Roth, genau auf die dunkle Linie A des Sonnenspectrums fallend, die andere $Ka\beta$ weit in Violet nach dem anderen Ende des Spectrums hin ebenfalls einer *Fraunhofer*'schen Linie entsprechend. Eine sehr schwache, mit der *Fraunhofer*'schen Linie B zusammenfallende Linie, die ausserdem noch, aber nur bei der intensivsten Flamme, sichtbar wird, ist wenig charakteristisch. Die blaue Linie ist ziemlich schwach, eignet

*) Wir erhielten nach einer solchen verbesserten Methode aus zwei Mineralwasserkrügen (gegen 4 Liter) einer Soolmutterlauge, welche durch Eindampfen mit Schwefelsäure $1^{K},2$ Rückstand gaben, eine halbe Unze kohlensaures Lithion von der Reinheit des käuflichen, dessen Handelswerth ungefähr 140 fl. per Pfund beträgt. Eine grosse Zahl anderer Soolmutterlaugen, die wir untersuchten, zeigten einen ähnlichen Reichthum an Lithiumverbindungen.

sich aber fast eben so gut wie die rothe Linie zur Erkennung des Kaliums. Die Lage beider Linien in der Nähe der beiden Grenzen der für das Auge wahrnehmbaren Strahlen macht die Reaction zu einer weniger empfindlichen. In der Luft unseres Zimmers wurde sie erst sichtbar, als wir gegen 1 g mit Milchzucker gemengtes [174] chlorsaures Kali abbrannten. Man kann daher dem Auge auf diese Weise nur ungefähr $\frac{1}{1000}$ Milligramm chlorsaures Kali noch sichtbar machen.

Kalihydrat und sämmtliche Verbindungen des Kalis mit flüchtigen Säuren zeigen die Reaction ohne Ausnahme. Kalisilicate und ähnliche feuerbeständige Salze dagegen bringen sie für sich allein nur bei sehr vorwiegendem Kaligehalt hervor. Bei geringerem Kaligehalt darf man die Probeperle nur mit etwas kohlensaurem Natron zusammenschmelzen, um die charakteristischen Linien zum Vorschein zu bringen. Die Gegenwart von Natronsalzen verhindert mithin die Reaction nicht und beeinträchtigt die Empfindlichkeit derselben nur wenig. Orthoklas, Sanidin und Adular lassen sich dadurch leicht von Albit, Oligoklas, Labrador und Anorthit unterscheiden. Um verschwindend kleine Kalispuren noch nachzuweisen, braucht man die Silicate nur mit einem grossen Ueberschuss von Fluorammonium auf einem Platindeckel schwach zu glühen und den Rückstand am Platindraht in die Flamme zu bringen. Auf diese Weise findet man, dass fast alle Silicate kalihaltig sind. Lithionsalze stören die Reaction eben so wenig. So genügt es z. B. schon, den Aschenstumpf einer Cigarre in die Flamme vor dem Spalt zu halten, um sogleich die gelbe Linie des Natriums und die beiden rothen des Kaliums und Lithiums, welches letztere Metall in den Tabaksaschen fast niemals fehlt, auf das Deutlichste hervorzubringen.

Strontium.

Die Spectren der alkalischen Erden stehen denen der Alkalien an Einfachheit bedeutend nach. Das des Strontiums ist besonders durch die Abwesenheit grüner Streifen charakterisirt. Acht Linien darin sind sehr ausgezeichnet, sechs rothe nämlich, eine orange und eine blaue. Die Orangelinie $Sr\alpha$, welche dicht neben der Natriumlinie nach Roth hin auftritt, die beiden rothen Linien $Sr\beta$ $Sr\gamma$ und endlich die blaue Linie $Sr\delta$ sind ihrer Lage und Intensität nach die wichtig-

sten. Um die Empfindlichkeit der Reaction zu [175] prüfen, erhitzten wir eine wässerige Chlorstrontiumlösung von bekanntem Salzgehalt in einem Platinschälchen rasch über einer grossen Flamme, bis das Wasser verdunstet war und die Schale zu glühen anfing. Hierbei decrepitirte das Salz zu mikroskopischen Partikelchen, die sich in Gestalt eines weissen Rauches in die Atmosphäre erhoben. Eine Wägung des Salzrückstandes in der Schale ergab, dass auf diese Weise 0,077 g Chlorstrontium in Gestalt eines feinen Staubes in die 77000 g wiegende Luft des Zimmers übergegangen war. Nachdem die Luft des Zimmers mittels eines aufgespannten, rasch in Bewegung gesetzten Regenschirmes gleichmässig durcheinander gemengt war, zeigten sich die charakteristischen Linien des Strontiumspectrums sehr schön ausgebildet. Man kann nach diesem Versuche die noch nachweisbare Chlorstrontiummenge zu $\frac{6}{100000}$ eines Milligramms anschlagen.

Die Chlorverbindung und die übrigen Halogenverbindungen des Strontiums geben die Reaction am deutlichsten. Strontianerdehydrat und kohlensaure Strontianerde zeigen sie viel schwächer; schwefelsaure noch schwächer; die Verbindungen mit feuerbeständigen Säuren am schwächsten, oder gar nicht. Man bringt daher die Probeperle zunächst für sich und dann nach vorgängiger Befeuchtung mit Salzsäure in die Flamme. Hat man Schwefelsäure in der Perle vorauszusetzen, so hält man sie vor dem Befeuchten mit Salzsäure einige Augenblicke in den reducirenden Theil der Flamme, um das schwefelsaure Salz in die durch Chlorwasserstoffsäure zersetzbare Schwefelverbindung umzuändern. Zur Erkennung des Strontiums in Verbindungen mit Kieselsäure, Phosphorsäure, Borsäure oder anderen feuerbeständigen Säuren verfährt man am besten auf folgende Weise: Zum Aufschliessen der Probe mit kohlensaurem Natron dient, statt eines Platintiegels, eine conische Spirale von Platindraht. Dieselbe wird in der Flamme weissglühend gemacht und in entwässertes, fein pulverisirtes, lockeres kohlensaures Natron getaucht, welches womöglich noch so viel Wasser enthält, dass die nöthige Menge des Salzes schon bei dem [176] ersten Eintauchen daran hängen bleibt. In dieser Spirale lässt sich die Schmelzung viel schneller als in einem Platintiegel bewerkstelligen, da die zu erhitzende Masse des Platins nur gering ist und das zu schmelzende Salz mit der Flamme in unmittelbare Berührung kommt. Hat man die aufzuschliessende fein pulverisirte

Substanz mittels einer kleinen Platinschaufel in die glühend flüssige Soda eingetragen und einige Minuten im Glühen erhalten, so braucht man die mit ihrer Spitze nach oben gekehrte Spirale nur auf den Rand des Lampentellers aufzuklopfen, um den Inhalt derselben in Gestalt einer grossen erkaltenden Kugel auf dem Teller zu erhalten. Man bedeckt die Kugel mit einem Blättchen Schreibpapier und zerdrückt dieselbe mittels einer elastischen Messerklinge, die man auch nach Entfernung des Papiers benutzt, um die Masse weiter noch zum feinsten Pulver zu zerdrücken. Dieses wird an den Rand des etwas abwärts geneigten Tellers zusammengehäuft, vorsichtig mit heissem Wasser übergossen, das man durch sanftes Hin- und Herneigen des Tellers über der aufgehäuften Substanz hin und her fliessen lässt, und endlich die über dem Bodensatz stehende Flüssigkeit abdecantirt. Es gelingt leicht, unter abwechselndem Erwärmen des Tellers durch mehrmalige Wiederholung dieser Operation die löslichen Salze auszuziehen, ohne den Bodensatz aufzurühren und erhebliche Mengen davon zu verlieren. Wendet man statt des Wassers eine Kochsalzlösung an, so gelingt die Operation noch leichter und sicherer. Der Rückstand enthält das Strontium als kohlensaures Salz, von dem schon einige Zehntel Milligramm am Platindraht mit etwas Salzsäure befeuchtet die intensivste Reaction geben. Es wird auf diese Art möglich, ohne Platintiegel, ohne Reibschale, ohne Digerirschale und ohne Trichter und Filter alle erforderlichen Operationen des Aufschliessens, Zerkleinerns, Digerirens und Auswaschens in wenigen Minuten auszuführen.

Die Reaction des Kaliums und Natriums wird durch die Gegenwart des Strontiums nicht gestört. Auch die Lithiumreaction tritt neben den drei erwähnten in voller Deutlichkeit [177] auf, wenn die Lithiummenge gegen die des Strontiums nicht zu gering ist. Die Lithiumlinie $Li\alpha$ erscheint dann als ein schmaler, intensiv rother, scharf begrenzter Streifen auf dem schwächer rothen Grunde des breiten Strontiumstreifens $Sr\beta$.

Calcium.

Das Calciumspectrum lässt sich schon auf den ersten Blick von den vier bisher betrachteten Spectren daran unterscheiden, dass es in Grün eine höchst charakteristische und

intensive Linie, *Caβ*, enthält. Als zweites nicht minder charakteristisches Kennzeichen kann die ebenfalls sehr intensive Orangelinie *Ca α* dienen, welche erheblich weiter nach dem rothen Ende des Spectrums hin liegt als die Natronlinie *Na α* und die Orangelinie des Strontiums *Sr α*. Durch Abbrennen eines Gemenges von Chlorcalcium, chlorsaurem Kali und Milchzucker erhält man einen Rauch, dessen Reaction ungefähr von gleicher Empfindlichkeit ist mit dem unter denselben Verhältnissen hervorgebrachten Chlorstrontiumrauch. Aus einem auf diese Weise angestellten Versuche ergab sich, dass $\frac{6}{100000}$ Milligramm Chlorcalcium noch leicht und mit völliger Sicherheit erkannt werden können. Nur die in der Flamme flüchtigen Calciumverbindungen zeigen die Reaction, und zwar mit um so grösserer Deutlichkeit, je flüchtiger sie sind. Chlorcalcium, Iodcalcium, Bromcalcium stehen in dieser Beziehung oben an. Schwefelsaurer Kalk giebt das Spectrum erst, nachdem er angefangen hat basisch zu werden, dann aber sehr glänzend und lange andauernd. Ebenso entwickelt sich die Reaction des kohlensauren Kalks am deutlichsten, nachdem die Kohlensäure entwichen ist.

Verbindungen des Calciums mit feuerbeständigen Säuren verhalten sich in der Flamme indifferent; werden sie durch Chlorwasserstoffsäure angegriffen, so lässt sich die Reaction einfach auf folgende Weise erhalten: Man bringt einige Milligramme oder selbst nur einige Zehntel Milligramme der fein pulverisirten Substanz an das etwas befeuchtete [**178**] plattgeschlagene Platinöhr in den wenig heissen Theil der Flamme, bis das Pulver ohne zu schmelzen angefrittet ist. Lässt man einen Tropfen Salzsäure in das Oehr fallen, so bleibt derselbe zum grössten Theil darin hängen. Schiebt man diesen Tropfen vor dem Spalt des Spectralapparates in den heissesten Theil der Flamme, so verdampft er, und zwar in Folge des *Leidenfrost*'schen Phänomens, ohne ins Kochen zu gerathen. Blickt man, während der Tropfen verdampft, durch das Fernrohr, so erscheint in dem Augenblick, wo die letzten Antheile der Flüssigkeit in Dampf verwandelt werden, ein glänzendes Calciumspectrum, welches bei geringem Kalkgehalt nur einen Moment aufblitzt, bei erheblicheren Kalkmengen aber mehr oder weniger lange anhält.

Nur in Silicaten, welche von Salzsäure angegriffen werden, lässt sich der Kalk auf diese Weise finden; in nicht durch Salzsäure angreifbaren Silicaten gelingt die Nachweisung am

besten folgendermaassen: Einige Milligramm der zu prüfenden, auf das Feinste pulverisirten Substanz werden auf einem flachen Tiegeldeckel von Platin mit ungefähr einem Gramm halb zerflossenen Fluorammonium versetzt und der Deckel in die Flamme gehalten, bis er nach Verflüchtigung des Fluorammoniums glüht. Man befeuchtet den auf dem Deckel befindlichen Salzanflug mit 1 bis 2 Tropfen Schwefelsäure, und entfernt den Ueberschuss derselben durch abermaliges Erhitzen über der Flamme. Wird der jetzt aus schwefelsauren Salzen bestehende Anflug auf dem Deckel mit dem Fingernagel oder einem Spatelchen zusammengeschabt und ungefähr ein Milligramm davon mittels des Drahtes in die Flamme gebracht, so erhält man, wenn *Ka*, *Na* und *Li* vorhanden sind, zunächst die charakteristischen Reactionen dieser drei Körper neben oder nach einander. Ist noch Kalk und Strontian vorhanden, so erscheinen deren Spectren gewöhnlich erst etwas später, nachdem das *Ka*, *Na* und *Li* verflüchtigt ist. Bei sehr geringem Calcium- oder Strontiumgehalt bleibt die Reaction dieser Metalle aus; man erhält sie dann aber sogleich, wenn man den im Reductionsraum [**179**] der Flamme einige Augenblicke behandelten Draht mit Salzsäure betropft und wieder in die Flamme bringt.

Alle diese Proben, die Erhitzung für sich oder mit Salzsäure, die Behandlung mit Fluorammonium für sich oder mit Schwefelsäure und Salzsäure geben dem Mineralogen und mehr noch dem Geognosten eine Reihe höchst einfacher Kennzeichen an die Hand, um viele in der Natur auftretende Substanzen und namentlich die einander so ähnlichen aus kalkhaltigen Doppelsilicaten bestehenden Mineralien noch in den kleinsten Splitterchen mit einer Sicherheit zu bestimmen, wie sie sonst kaum bei einem reichlich zu Gebote stehenden Material durch weitläufige und zeitraubende Analysen erreichbar ist. Einige Beispiele werden dies am besten zeigen.

1. Ein Tropfen Meerwasser am Platindraht verflüchtigt zeigt eine starke Natriumreaction, und nach Verflüchtigung des Kochsalzes eine schwache Calciumreaction, die durch Befeuchten des Drahtes mit Salzsäure auf Augenblicke höchst intensiv wird. Behandelt man einige Decigramme Meerwasserrückstand auf die beim Lithium angegebene Weise mit Schwefelsäure und Alkohol, so erhält man leicht die Reaction des Kaliums und Lithiums. Die Gegenwart des Strontiums im Meerwasser kann am besten in den Kesselsteinen der See-

dampfschiffe nachgewiesen werden. Die filtrirte salzsaure Lösung desselben hinterlässt nach dem Abdampfen und Auflösen in möglichst wenig Alkohol eine von basischem Eisenchlorid gelblich gefärbte Trübung, die sich nach einigen Tagen absetzt und auf einem Filterchen gesammelt und mit Alkohol ausgewaschen werden kann. Das in einem feinen Platindraht verbrannte Filter giebt neben den Calciumlinien ein vollständiges und intensives Strontiumspectrum.

2. Soolwasser zeigen oft schon unmittelbar die Kalium-, Natrium-, Lithium-, Calcium- und Strontiumreaction. Bringt man z. B. einen Tropfen des Dürkheimer oder Kreuznacher Mineralwassers in die Flamme, so erhält man die Linien *Na α*, *Li α*, *Ca α* und *Ca β*. Wendet man statt des Soolwassers [**180**] einen Tropfen seiner Mutterlauge an, so entstehen dieselben Linien mit dem intensivsten Glanze. In dem Maasse als das Chlornatrium und Chlorlithium verdampft und das Chlorcalcium basischer wird, entwickeln sich allmählich die charakteristischen Linien des Strontiumspectrums, welches sich nach und nach immer glänzender in seiner ganzen Vollständigkeit zeigt. Man erhält hier also durch den blossen Anblick eines einzigen in der Flamme verflüchtigten Tropfens in wenigen Augenblicken die vollständige Analyse eines Gemenges von fünf Stoffen.

3. Der Aschenstumpf einer Cigarre mit etwas *HCl* befeuchtet und in die Flamme gehalten, giebt die Linien *Na α*, *Ka α*, *Li α*, *Ca α*, *Ca β*.

4. Kaliglas von einer Verbrennungsröhre gab sowohl mit als ohne Salzsäure *Na α* und *Ka α*, mit Fluorammonium und Schwefelsäure behandelt noch *Ca α*, *Ca β* und Spuren von *Li α*.

5. Orthoklas von Baveno giebt für sich oder mit Salzsäure nur *Na α* nebst Spuren von *Ka α* und *Li α*; mit Fluorammonium und Schwefelsäure die intensiven Linien *Na α*, *Ka α* und etwas schwächer *Li α*. Nach Verflüchtigung der so nachgewiesenen Bestandtheile, mit *HCl* in die Flamme gebracht, giebt die Probe nur ein kaum unterscheidbares Aufblitzen der Linien *Ca α* und *Ca β*. Der nach diesen Prüfungen dem Platindrahte angefrittete Rückstand zeigt, mit salpetersaurem Kobaltoxydul befeuchtet und geglüht, die für Thonerde charakteristische Färbung. Nimmt man noch die bekannte Reaction auf Kieselerde hinzu, so ergiebt sich aus diesen in wenigen Minuten ausführbaren Prüfungen, dass der Orthoklas von Baveno, Kieselerde, Thonerde, Kali mit Spuren

von Natron, Kalkerde und Lithion enthält, sowie dass jede Spur von Baryterde und Strontianerde darin fehlt.

6. Adular vom Gotthard verhielt sich ganz ähnlich wie der Orthoklas von Baveno, nur dass die Lithiumreaction völlig, die Calciumreaction fast völlig fehlte.

7. Labradorit von St. Paul giebt für sich nur die Natriumlinie [181] *Na α*, nicht aber das Calciumspectrum. Die mit Chlorwasserstoffsäure befeuchtete Probe aber bringt die Calciumlinien *Ca α* und *Ca β* sehr glänzend hervor. Bei der Probe mit Fluorammonium erhält man noch eine schwache Kaliumreaction und kaum bemerkbare Spuren von Lithium.

8. Labradorit aus dem Kugeldiorit von Corsica verhielt sich ebenso, nur dass die Spuren der Lithiumreactionen fehlten.

9. Mosandrit aus Brevig und Tscheffkinit aus dem Ilmengebirge gaben für sich nur die Natriumreaction, bei der Behandlung mit Salzsäure aber die Calciumlinien *Ca α* und *Ca β*.

10. Melinophan von Lamoe gab für sich nur *Na α*, mit Salzsäure aber noch *Ca α*, *Ca β* und *Li α*.

11. Scheelit und Sphen geben schon bei Behandlung mit Salzsäure die Calciumreaction sehr intensiv.

12. Finden sich geringe Mengen Strontium neben dem Calcium, so wählt man am zweckmässigsten die Linie *Sr δ* zur Erkennung der ersteren. Mit Hülfe derselben gelingt es leicht, in sehr vielen neptunischen Kalksteinen einen geringen Strontiumgehalt nachzuweisen. *Na α*, *Li α*, *Ka α*, besonders *Li α*, zeigen sich schon unmittelbar bei dem Glühen des Kalksteins in der Flamme. Durch Salzsäure in Chlorcalcium verwandelt und in dieser Form in die Flamme gebracht, geben diese Gesteine dieselben Linien und ausserdem häufig noch deutlich genug die Linie *Sr δ*. Dieselbe erscheint aber nur auf kürzere Zeit, indem sie sich in Folge der Verdampfungsprocesse in der Flamme allmählich entwickelt und kurz vor dem Erblassen des Kalkspectrums am deutlichsten hervorzutreten pflegt.

Auf diesem Wege wurden die Linien *Na α*, *Li α*, *Ka α*, *Ca α*, *Ca β*, *Sr δ* bei folgenden Kalksteinen gefunden:

Silurkalk*) von Kugelbad bei Prag,
Wellenkalk (Muschelkalk) von Rohrbach bei Heidelberg,
Liaskalk von Malsch in Baden,
Kreide aus England.

*) Die Lithiumlinie war bei dieser Gebirgsart nicht mit Sicherheit zu erkennen, die Linie *Sr δ* dagegen sehr stark.

[182] Folgende Kalksteine zeigten nur die Linien *Na α*, *Li α*, *Ka α*, *Ca α*, *Ca β*, ohne die blaue Strontiumlinie.

Marmor von Auerbach aus dem Granit*),
Devonkalk von Gerolstein in der Eifel,
Kohlenkalk von Planitz in Sachsen,
Zechstein von Nordhausen am Harz,
Jurakalk vom Streitberg in Franken.

Man sieht schon aus diesen wenigen Versuchen, dass umfassendere und sorgfältige spectralanalytische Untersuchungen über den Lithium-, Kalium-, Natrium- und Strontiumgehalt verschiedener Kalkbildungen mit Beziehung auf die Altersfolge und locale Verbreitung derselben von grossem geologischen Interesse sind, und vielleicht zu unerwarteten Aufschlüssen über die Natur der früheren Oceane und Meeresbecken, in welchen die Bildung jener Kalkgebirge erfolgte, führen können.

Baryum.

Das Baryumspectrum ist das verwickeltste unter den Spectren der Metalle der Alkalien und alkalischen Erden. Von den bisher betrachteten unterscheidet es sich schon auf den ersten Blick durch die grünen Linien *Ba α* und *Ba β*, welche alle übrigen an Intensität übertreffen und bei schwacher Reaction zuerst erscheinen und zuletzt wieder verschwinden. *Ba γ* ist weniger empfindlich, aber immer noch als charakteristische Linie zu betrachten. Die verhältnissmässig ziemlich grosse Ausdehnung des Spectrums ist Ursache, dass überhaupt die Spectralreaction der Baryumverbindungen etwas weniger empfindlich ist als die der bisher betrachteten Körper. 0,3 g chlorsaurer Baryt mit Milchzucker gaben in unserem Zimmer verbrannt, nachdem die Luft vermittelst eines aufgespannten Regenschirms gehörig durchgemengt [183] war, längere Zeit auf das deutlichste die Linie *Ba α*. Man kann daher aus einer der beim Natrium ausgeführten ähnlichen Rechnung schliessen, dass durch die Reaction noch weniger als ungefähr $\frac{1}{1000}$ Milligramm mit völliger Deutlichkeit angezeigt wird.

---

*) Mittelst des oben beschriebenen Verfahrens mit Alkohol wurde aus 20 g dieses Marmors so viel salpetersaurer Strontian erhalten, dass sich damit ein vollständiges intensives Strontiumspectrum hervorbringen liess. Ob sich auch die übrigen aufgeführten Kalksteine, auf diese Art behandelt, als strontiumhaltig erweisen, haben wir nicht untersucht.

Chlorbaryum, Brombaryum, Iodbaryum, Fluorbaryum, Baryterdehydrat, kohlensaurer und schwefelsaurer Baryt zeigen die Reaction am ausgezeichnetsten, und können daher durch unmittelbares Erhitzen in der Flamme erkannt werden.

Durch Salzsäure angreifbare, Baryterde enthaltende Silicate geben die Reaction, wenn sie, wie beim Kalk angegeben, mit einem Tropfen Salzsäure in die Flamme gebracht werden, ebenfalls. So erzeugt z. B. Barytharmotom, auf diese Weise behandelt, die Linie $Ca\alpha$ und $Ca\beta$ neben den Linien $Ba\alpha$ und $Ba\beta$.

Verbindungen der Baryterde mit feuerbeständigen Säuren, die sich mit und ohne Salzsäure in der Flamme indifferent verhalten, schliesst man am besten auf die beim Strontium angegebene Weise mit kohlensaurem Natron auf und prüft den dadurch erhaltenen kohlensauren Baryt. Kommen in solchen Verbindungen *Ca*, *Ba* und *Sr* in sehr ungleichen Mengen gemeinschaftlich vor, so löst man die durch Aufschliessen erhaltenen kohlensauren Salze in einem Tropfen Salpetersäure und zieht aus dem abgedampften Rückstand den Kalk durch Alkohol aus. Der Rückstand enthält dann noch Baryt und Strontium, die sich, wenn sie nicht in allzu ungleicher Menge vorkommen, leicht neben einander erkennen lassen. Handelt es sich darum, die letzten noch wahrnehmbaren Spuren von *Sr* oder *Ba* nachzuweisen, so verwandelt man den Rückstand durch Glühen mit Salmiak in Chlorverbindungen, aus denen sich das Chlorstrontium durch Alkohol in der zur Erkennung hinlänglich concentrirten Form leicht ausziehen lässt. Sind unter den nachzuweisenden Stoffen nicht einzelne in verschwindend kleinen Mengen vorhanden, so werden alle solche vorgängige Scheidungen ganz unnöthig, wie folgender Versuch zeigt: Ein Gemenge von Chlornatrium, Chlorkalium, Chlorlithium, Chlorcalcium, **[184]** Chlorstrontium und Chlorbaryum, welches von jedem dieser sechs Stoffe höchstens $\frac{1}{10}$ Milligramm enthielt, wurde in die Flamme gebracht und beobachtet. Zuerst erschien die intensiv gelbe Natronlinie $Na\alpha$ auf dem Untergrunde eines schwachen continuirlichen Spectrums. In dem Maasse, als dieses zu erblassen begann, entwickelte sich die scharf begrenzte intensiv rothe Linie des Lithiums $Li\alpha$ und jenseits derselben noch weiter von der Natriumlinie entfernt die mattere Kaliumlinie $Ka\alpha$, indess die Baryumlinien $Ba\alpha$ und $Ba\beta$ in ihrer charakteristischen Lage und eigenthümlichen Schattirung auf das Deutlichste

hervortraten. Indem sich darauf die Verbindungen des Kaliums, Lithiums und Baryums nach und nach verflüchtigten, erblassten oder verschwanden ihre Linien wieder allmählich der Reihe nach, bis sich nach einigen Minuten aus den immer weniger überlagerten Linien des Calciums und Strontiums, wie aus einem Nebelbilde, die Linien *Caα*, *Caβ* und *Srα*, *Srβ*, *Srγ* und *Srδ* mit aller Schärfe in ihrer charakteristischen Form, Schattirung und Lage hervorhoben, um dann erst nach sehr langer Zeit wieder zu erblassen und gänzlich zu verschwinden.

Die Abwesenheit irgend eines oder mehrerer dieser Gemengtheile giebt sich bei diesen Beobachtungen augenblicklich durch die Abwesenheit der ihnen zugehörigen Linien zu erkennen.

Für Denjenigen, welcher die einzelnen Spectren aus wiederholter Anschauung kennt, bedarf es einer genauen Messung der einzelnen Linien nicht; ihre Farbe, ihre gegenseitige Lage, ihre eigenthümliche Gestalt und Abschattirung, die Abstufungen ihres Glanzes sind Kennzeichen, welche selbst für den Ungeübten zur sicheren Orientirung vollkommen hinreichen. Diese Kennzeichen sind den Unterscheidungsmerkmalen zu vergleichen, welche wir bei den als Reactionsmittel benutzten, ihrem äusseren Ansehen nach höchst verschiedenartigen Niederschlägen antreffen. Wie es als Charakter einer Fällung gilt, dass sie gelatinös, pulverförmig, käsig, körnig oder krystallinisch ist, so zeigen [185] auch die Spectrallinien ihr eigenthümliches Verhalten, indem die einen an ihren Rändern scharf begrenzt, die andern entweder nur nach einer oder nach beiden Seiten entweder gleichartig oder ungleichartig verwaschen, oder indem die einen breiter, die anderen schmäler erscheinen. Und wie wir nur diejenigen Niederschläge, welche bei möglichst grosser Verdünnung der zu fällenden Substanz noch zum Vorschein kommen, als Erkennungsmittel verwenden, so benutzt man auch in der Spectralanalyse zu diesem Zwecke nur diejenigen Linien, welche zu ihrer Erzeugung die geringste Menge Substanz und eine nicht allzu hohe Temperatur erfordern. In Beziehung auf solche Kennzeichen stehen sich daher beide Methoden ziemlich gleich. Dagegen gewährt die Spectralanalyse rücksichtlich der als Reactionsmittel benutzten Farbenerscheinungen eine Eigenthümlichkeit, die ihr unbedingt einen Vorzug vor jeder anderen

analytischen Methode sichern muss. Unter den Niederschlägen, die zur Erkennung von Stoffen bestimmt sind, erscheinen die meisten weiss und nur einige gefärbt. Dabei ist die Färbung der letzteren nur wenig constant und variirt in den verschiedensten Abstufungen je nach der dichteren oder mehr zertheilten Form der Fällung. Oft reicht schon die kleinste Beimengung eines fremden Stoffes hin, eine charakteristische Färbung bis zur Unkenntlichkeit zu verwischen. Feinere Farbenunterschiede der Niederschläge kommen daher als chemische Kennzeichen gar nicht mehr in Frage. Bei der Spectralanalyse dagegen erscheinen die farbigen Streifen unberührt von solchen fremden Einflüssen und unverändert durch die Dazwischenkunft anderer Stoffe. Die Stellen, welche sie im Spectrum einnehmen, bedingen eine chemische Eigenschaft, die so unwandelbarer und fundamentaler Natur ist, wie das Atomgewicht der Stoffe, und lassen sich daher mit einer fast astronomischen Genauigkeit bestimmen. Was aber der spectralanalytischen Methode eine ganz besondere Bedeutung verleiht, ist der Umstand, dass sie die Schranken, bis zu welchen bisher die chemischen Kennzeichen der Materie reichten, fast ins Unbegrenzte hinausrückt. Sie verspricht [186] uns über die Verbreitung und Anordnung der Stoffe in den geologischen Formationen die werthvollsten Aufschlüsse. Schon die wenigen Versuche, welche diese Abhandlung enthält, führen zu dem unerwarteten Aufschlusse, dass nicht nur Kalium und Natrium, sondern auch Lithium und Strontium zu den zwar nur in geringer Menge, aber allgemein verbreiteten Stoffen unseres Erdkörpers gezählt werden müssen.

Für die Entdeckung bisher noch nicht aufgefundener Elemente dürfte die Spectralanalyse eine nicht minder wichtige Bedeutung gewinnen.[3]) Denn wenn es Stoffe giebt, die so sparsam in der Natur verbreitet sind, dass uns die bisherigen Mittel der Analyse bei ihrer Erkennung und Abscheidung im Stiche lassen, so wird man hoffen dürfen, viele solcher Stoffe durch die einfache Betrachtung ihrer Flammenspectren noch in Mengen zu erkennen und zu bestimmen, die sich auf gewöhnlichem Wege jeder chemischen Wahrnehmung entziehen. Dass es wirklich solche bisher unbekannte Elemente giebt, davon haben wir uns bereits zu überzeugen Gelegenheit gehabt. Wir glauben, auf unzweifelhafte Resultate der spectralanalytischen Methode gestützt, mit völliger Sicherheit schon jetzt die Behauptung aufstellen zu können, dass es neben

dem Kalium, Natrium und Lithium noch ein viertes der Alkaliengruppe angehöriges Metall giebt, welches ein ebenso charakteristisches und einfaches Spectrum giebt wie das Lithium — ein Metall, das mit unserem Spectralapparate nur zwei Linien zeigt, eine schwache blaue, die mit der Strontiumlinie *Srδ* fast zusammenfällt, und eine andere blaue, die nur um Weniges weiter nach dem violetten Ende des Spectrums hin liegt und an Intensität und Schärfe der Begrenzung mit der Lithiumlinie wetteifert.

Bietet einerseits die Spectralanalyse, wie wir im Vorstehenden gezeigt zu haben glauben, ein Mittel von bewunderungswürdiger Einfachheit dar, die kleinsten Spuren gewisser Elemente in irdischen Körpern zu entdecken, so eröffnet sie andererseits der chemischen Forschung ein bisher [187] völlig verschlossenes Gebiet, das weit über die Grenzen der Erde, ja selbst unseres Sonnensystems, hinausreicht. Da es bei der in Rede stehenden analytischen Methode ausreicht, das glühende Gas, um dessen Analyse es sich handelt, zu *sehen*, so liegt der Gedanke nahe, dass dieselbe auch anwendbar sei auf die Atmosphäre der Sonne und die helleren Fixsterne. Sie bedarf aber hier einer Modification wegen des Lichtes, welches die Kerne dieser Weltkörper ausstrahlen. In seiner Abhandlung »über das Verhältniss zwischen dem Emissionsvermögen und dem Absorptionsvermögen der Körper für Wärme und Licht«*) hat Einer von uns durch theoretische Betrachtungen nachgewiesen, dass das Spectrum eines glühenden Gases *umgekehrt* wird, d. h. dass die hellen Linien in dunkele sich verwandeln, wenn hinter dasselbe eine Lichtquelle von hinreichender Intensität gebracht wird, die an sich ein continuirliches Spectrum giebt. Es lässt sich hieraus schliessen, dass das Sonnenspectrum mit seinen dunkeln Linien nichts Anderes ist, als die Umkehrung des Spectrums, welches die Atmosphäre der Sonne für sich zeigen würde. Hiernach erfordert die chemische Analyse der Sonnenatmosphäre nur die Aufsuchung derjenigen Stoffe, die, in eine Flamme gebracht, helle Linien hervortreten lassen, die mit den dunkeln Linien des Sonnenspectrums coincidiren.

An dem angeführten Orte sind als experimentelle Belege für den erwähnten theoretisch abgeleiteten Satz die folgenden Versuche angeführt:

---

*) *Kirchhoff*, Pogg. Ann., Bd. 109, S. 275.

Die helle rothe Linie im Spectrum einer Gasflamme, in die eine Perle von Chlorlithium gebracht ist, verwandelt sich in eine schwarze, wenn man volles Sonnenlicht durch die Flamme gehen lässt.

Ersetzt man die Perle von Chlorlithium durch eine von Chlornatrium, so zeigt sich im Sonnenspectrum die dunkle Doppellinie *D* (die mit der hellen Natriumlinie coincidirt) in ungewöhnlicher Deutlichkeit.

In dem Spectrum des *Drummond*'schen Lichtes tritt die [**188**] dunkle Doppellinie *D* auf, wenn man seine Strahlen durch die Flamme von wässerigem Alkohol gehen lässt, in den man Chlornatrium gebracht hat*).

Es schien uns nicht ohne Interesse, noch mehr Bestätigungen jenes merkwürdigen theoretischen Satzes zu erhalten. Es ist uns dies durch die Versuche, die nun beschrieben werden sollen, gelungen.

Wir machten einen dicken Platindraht in einer Flamme glühend und brachten ihn durch einen elektrischen Strom seinem Schmelzpunkte nahe. Der Draht gab ein glänzendes Spectrum ohne jede Spur von hellen oder dunkeln Linien. Wurde zwischen den Draht und den Spalt des Apparates eine Flamme von sehr wässerigem Alkohol gebracht, in dem Kochsalz aufgelöst war, so zeigte sich die dunkle Linie *D* in grosser Deutlichkeit.

In dem Spectrum eines Platindrahtes, der allein durch eine Flamme glühend gemacht ist, kann man die dunkle Linie *D* hervorrufen, wenn man vor ihn ein Reagensglas hält, auf dessen Boden man etwas Natriumamalgam gebracht hat,

---

*) In der Märznummer des *Phil. Mag.* für 1860 erinnert *Stokes* daran, dass *Foucault* schon im Jahre 1849 eine Beobachtung gemacht hat, die der oben erwähnten ähnlich ist. Bei der Untersuchung des elektrischen Bogens zwischen Kohlenspitzen bemerkte dieser (*l'Institut* 1849 p. 45), dass in dem Spectrum desselben helle Linien am Orte der Doppellinie *D* des Sonnenspectrums vorhanden sind, und dass der Bogen die dunkle Linie *D* verstärkt oder erzeugt, wenn man durch ihn die Strahlen der Sonne oder einer der glühenden Kohlenspitzen gehen lässt und dann zu einem Spectrum auseinander legt. Die im Texte erwähnte Beobachtung giebt die Erklärung dieser interessanten, schon vor 11 Jahren von *Foucault* bemerkten Erscheinung und zeigt, dass dieselbe nicht bedingt ist durch die Eigenschaften des in vieler Hinsicht noch so räthselhaften elektrischen Lichtes, sondern herrührt von einer Natriumverbindung, die in der Kohle enthalten war und durch den Strom in glühendes Gas verwandelt wurde.

und dieses bis zum Kochen erhitzt. Dieser Versuch ist deshalb wichtig, weil er zeigt, dass weit unter der Glühhitze der Natriumdampf genau an derselben Stelle des Spectrums seine absorbirende Wirkung ausübt, wie bei den höchsten Temperaturen, welche wir hervorzubringen vermögen, und bei denjenigen, die in der Sonnenatmosphäre stattfinden.

[189] Die helleren Linien der Spectren von *Ka*, *Sr*, *Ca*, *Ba* umzukehren, ist uns gelungen bei Anwendung von Sonnenlicht und von Mischungen der chlorsauren Salze dieser Metalle mit Milchzucker. Vor dem Spalte des Apparates war eine kleine eiserne Rinne aufgestellt; in diese wurde die Mischung gebracht, volles Sonnenlicht längs der Rinne auf den Spalt geleitet und die Mischung durch einen glühenden Draht seitlich entzündet. Das Beobachtungsfernrohr war mit dem Schnittpunkt seiner schräg gestellten Fäden auf die helle Linie des Flammenspectrums, deren Umkehrbarkeit geprüft werden sollte, eingestellt; der Beobachter concentrirte seine Aufmerksamkeit darauf, zu beurtheilen, ob im Augenblicke der Verpuffung eine dunkle durch den Schnittpunkt des Fadenkreuzes gehende Linie sich zeigte. Auf diese Weise war es bei richtiger Mischung der abbrennenden Gemenge sehr leicht, die Umkehrbarkeit der Linien $Ba\,\alpha$ und $Ba\,\beta$ und der Linie $Ka\,\beta$ zu constatiren. Die letzte von diesen fällt mit einer der deutlichsten, aber von *Fraunhofer* nicht bezeichneten, dunkeln Linie des Sonnenspectrums zusammen; diese Linie erscheint im Augenblicke der Verpuffung des Kalisalzes sehr viel deutlicher als sonst. Um auf die beschriebene Weise die Umkehrung der hellen Linien des Strontiumspectrums zu sehen, muss der chlorsaure Strontian auf das Sorgfältigste getrocknet sein; eine Spur Feuchtigkeit bewirkt, dass bei der Verpuffung herumspritzende Salztheilchen die Flamme erfüllen, die Sonnenstrahlen dämpfen und das positive Strontiumspectrum zum Vorschein kommen lassen.

Wir haben uns in dieser Abhandlung darauf beschränkt, die Spectren der Metalle der Alkalien und alkalischen Erden und diese auch nur in so weit zu untersuchen, als es für die Analyse irdischer Stoffe nöthig ist. Wir behalten uns vor, diesen Untersuchungen die weitere Ausdehnung zu geben, die wünschenswerth ist in Beziehung auf die Analyse irdischer Körper und auf die Analyse der Atmosphären der Gestirne.

Heidelberg, im April 1860.

---

[337]

Zweite Abhandlung*).

In unserer ersten Abhandlung, welche im 110. Bande dieser Annalen erschienen ist, haben wir gezeigt, dass die Lichtlinien der Spectren, welche von glühenden Dämpfen verschiedener Metallverbindungen erhalten werden, als die sichersten und feinsten chemischen Reagentien benutzt werden können. Die analytische Methode, welche auf die Beobachtung derartiger Linien sich stützt, gewährt besonders für solche Stoffe, die nur in verschwindend kleinen Mengen auftreten oder die in ihrem chemischen Verhalten einander zum Verwechseln nahe stehen, eine Reihe der schätzbarsten Auffindungsmittel und Unterscheidungsmerkmale, welche an Sicherheit Alles, was bisher auf chemischem Wege erreichbar war, bei Weitem übertreffen. Wir konnten uns daher der Ueberzeugung nicht verschliessen, dass diese Methode, welche die Grenze der chemischen Reactionen in so ungewöhnlicher Weise hinausgerückt hat, ganz besonders geeignet sein müsse zur Ausspürung noch unbekannt gebliebener Elemente, die zu spärlich verbreitet vorkommen oder anderen Stoffen gegenüber zu wenig charakterisirt sind, um durch unsere bisherigen unvollkommneren Mittel wahrnehmbar zu sein. Diese Voraussicht hat sich gleich bei den ersten in dieser Richtung gethanen Schritten bewährt, indem es uns auf dem angedeuteten Wege gelungen ist, neben [338] Kalium, Natrium und Lithium noch zwei andere neue Alkalimetalle aufzufinden, trotzdem dass die Salze dieser neuen Elemente dieselben Niederschläge wie die Kalisalze geben und ihr Vorkommen ein so spärliches ist, dass es der Verarbeitung von mehr als 44000 kg Dürkheimer Soolwasser und 150 kg Lepidolith bedurfte, um die nur wenige Gramm betragende Menge des für die Untersuchung erforderlichen Materials zu erhalten.

---

*) Poggend. Annalen Bd. 113, S. 337. 1861.

Bringt man einen Tropfen der Mutterlauge des Dürkheimer Mineralwassers in die Flamme des Spectralapparates, so erkennt man nur die charakteristischen Linien des Natriums, Kaliums, Lithiums, Calciums und Strontiums. Entfernt man nach bekannten Methoden Kalk, Strontian und Magnesia, und zieht man die übrigen zuvor an Salpetersäure gebundenen Basen mit Alkohol aus, so erhält man, nach möglichst vollständiger Entfernung des Lithions durch kohlensaures Ammoniak, eine Mutterlauge, die im Spectralapparat die Linien des Natrons, Kali's und Lithions und ausser diesen noch zwei ausgezeichnete, einander sehr nahe liegende blaue Linien zeigt, von denen die eine fast mit der Linie $Sr\delta$ zusammenfällt. Da kein einziger der bisher bekannten einfachen Stoffe an der bezeichneten Stelle des Spectrums zwei solche Linien hervorbringt, so konnte die Existenz eines bisher unbekannt gebliebenen, der Alkaligruppe angehörigen Elementes als erwiesen betrachtet werden.

Die Leichtigkeit, mit welcher der nur einige Tausendstel eines Milligramms betragende, noch dazu mit Lithion-, Kali- und Natron-Verbindungen gemischte Stoff an dem blauen Lichte seines glühenden Dampfes als ein neuer und einfacher erkannt werden konnte, wird es wohl berechtigt erscheinen lassen, wenn wir für denselben den Namen Caesium mit dem Symbol *Cs* vorschlagen, von *caesius*, welches bei den Alten vom Blau des heiteren Himmels gebraucht wird*).

[339] Behandelt man sächsischen Lepidolith nach einer der bekannten Methoden, durch welche die Alkalien von den übrigen Bestandtheilen getrennt für sich in Lösung erhalten werden, und fällt man eine solche Lösung durch Platinchlorid, so entsteht ein reichlicher Niederschlag, der, im Spectralapparate geprüft, nur die Kaliumlinien erkennen lässt. Wird dieser Niederschlag wiederholt mit kochendem Wasser ausgezogen und zwischendurch im Spectralapparate geprüft, so zeigen sich zwei neue prachtvolle violette Linien auf dem allmählich an Helligkeit abnehmenden Grunde des continuirlichen Kalispectrums zwischen der Strontiumlinie $Sr\delta$ und der Kaliumlinie $Ka\beta$. Diese neuen Linien nehmen in dem Maasse, als die Extractionen fortgesetzt werden, an In-

*) Bei *Aul. Gell. Noctes Atticae II*, 26 nach *Nigidius Figulus: Nostris autem veteribus caesia dicta est, quae a Graecis γλαυκῶπις, ut Nigidius ait, de colore coeli quasi coelia.*

tensität zu, indem sich allmählich noch eine Anzahl neuer in Roth, Gelb und Grün ihnen hinzugestellt. Keine dieser Linien gehört einem der bisher bekannten Elemente an. Unter denselben sind besonders zwei rothe dadurch merkwürdig, dass sie noch jenseits der *Fraunhofer*'schen Linie *A* oder der mit dieser zusammenfallenden Linie $K\alpha\alpha$, also im alleräussersten Roth des Sonnenspectrums liegen. Wir schlagen daher für dieses Alkalimetall, mit Beziehung auf jene besonders merkwürdigen dunkelrothen Spectrallinien, die Benennung Rubidium vor mit dem Symbol *Rb*, von *rubidus*, welches von den Alten für das dunkelste Roth gebraucht wird*).

Bevor wir auf die Spectren des Rubidiums und Caesiums näher eingehen, lassen wir zunächst die Untersuchungen folgen, welche einer von uns ausgeführt hat, um die Natur der beiden neuen Elemente und ihrer wichtigsten Verbindungen festzustellen.

1. Darstellung, Atomgewicht und Vorkommen der Rubidiumverbindungen.

Zur Darstellung des reinen Chlorrubidiums wurde ein von Erden und Lithion möglichst vollständig befreiter Salzrückstand [**340**] benutzt, der aus ungefähr 150 kg aufgeschlossenem Sächsischem Lepidolith erhalten war. Die Abscheidung des neuen Elementes und die vorläufige Feststellung seines Atomgewichts gelang auf folgende Weise: Der Salzrückstand wurde im Wasser gelöst und mit ungefähr 100 g Platinchlorid, jedoch bei Weitem nicht bis zur völligen Ausfällung des Kali's, versetzt, der Platinniederschlag 20 Mal, jedesmal mit einem nur kleinen Volumen Wasser, ausgekocht, und die Auskochungen dem ursprünglichen gelösten Salzrückstand wieder hinzugefügt, wobei abermals ein Niederschlag entstand, der ganz wie der erstere ausgekocht wurde. Im Verlaufe der Auskochungen werden die Anfangs dunkel gelbbraun gefärbten Lösungen immer heller, so dass man leicht dahin gelangt, an der hellen und gleichbleibenden Färbung der Lösung den Zeitpunkt zu erkennen, wo man mit dem Auskochen aufhören kann. Sobald bei Wiederholung dieser Operationen die Fällungen des gelösten Salzrückstandes sich bei mehr-

---

*) *Aul. Gellius. Noct. Atticae II*, 26. *Rubidus autem est rufus atrior et nigrore multo inustus.*

maligem Auskochen völlig lösen, kann man die Extraction als beendet ansehen.

Nachdem sämmtliche ausgekochte Platinniederschläge vereinigt und noch einigemale gemeinschaftlich mit kochendem Wasser behandelt sind, werden sie getrocknet und in einem Strom Wasserstoffgas reducirt, wobei ein Gemenge von Platin mit unreinem Chlorrubidium zurückbleibt, aus welchem das letztere durch Wasser extrahirt wird. Diese wässerige Lösung wird verdünnt, kochend abermals durch Platinchlorid gefällt und das Chlorrubidium wie vorher aus der Fällung durch Reduction mit Wasserstoffgas wieder gewonnen.

2,2496 g der so erhaltenen Chlorverbindung, die wir mit *A* bezeichnen wollen, gab 2,7688 g Chlorsilber.

Die untersuchte Salzmasse *A* wurde in ungefähr der 30fachen Menge Wasser gelöst und kochend abermals mit einer heissen, ungefähr ebenso verdünnten Platinchloridlösung gefällt, wobei sich die Fällung erst nach einigen Augenblicken zu zeigen begann. Dieselbe nahm bei dem [**341**] Erkalten der Flüssigkeit rasch zu und wurde, als die Temperatur ungefähr auf 40° C. gesunken war, filtrirt, reducirt, und aus der reducirten Masse die Chlorverbindung *B* erhalten.

0,9022 g dieser Salzmasse *B* gab 1,0712 g Chlorsilber.

Dieselbe Scheidung wurde abermals mit der Salzmasse *B* wiederholt, wobei als Product die Salzmasse *C* erhalten wurde.

1,3540 g derselben gaben 1,6076 g Chlorsilber.

Bei nochmaliger Anwendung derselben Scheidungsmethode auf das Product *C* wurde eine Salzmasse erhalten, die wir mit *D* bezeichnen.

1,9486 g dieser Masse *D* gab 2,3091 g Chlorsilber.

Die Chlorsilbermengen, welche aus 1 Gewichtstheil Chlorrubidium nach jeder dieser Scheidungen erhalten wurden, betrugen daher für

A	1,2308
B	1,1873
C	1,1873
D	1,1850

Diese Zahlen zeigen, dass die Producte der drei letzten Darstellungen schon eine constante Zusammensetzung besitzen.

Da die Spectrallinien des Caesiums und Lithiums in dem

letzten Product (D) schon fast ganz fehlten, die Linie $K a \alpha$ (Tafel II) aber nur noch so schwach hervortrat, dass sie in unserem weniger lichtstarken Spectralapparate gar nicht mehr wahrgenommen werden konnte, so wird man die Producte der letzten drei Darstellungen als reines Chlorrubidium betrachten dürfen.

Um einen weiteren Beweis für die Reinheit des auf die angegebene Weise dargestellten Chlormetalls zu erhalten, wurde noch eine andere Scheidungsmethode versucht, von welcher zur Trennung des Caesiums vom Kalium und Rubidium weiter unten Gebrauch gemacht ist. Dieselbe beruht [**342**] darauf, dass man die drei ätzend gemachten Alkalien bis ungefähr zum fünften Theile ihrer ganzen Menge kohlensauer macht und die wasserfreie Salzmasse mit Alkohol auszieht. Fände sich neben dem Rubidium noch ein basischeres oder weniger basisches Alkali vor, dessen Atomgewicht nicht das des Rubidiums wäre, so müsste die alkoholische Lösung eine andere Zusammensetzung zeigen als der Rückstand. Das, wie erwähnt, ätzend gemachte, in Alkohol gelöste und darauf in Chlorverbindung verwandelte Salz zeigte aber eine mit dem ursprünglichen nicht in Alkohol gelösten Producte übereinstimmende Zusammensetzung. Es gaben nämlich 0,5116 g der Chlorverbindung 0,6078 g Chlorsilber, oder auf 1 Theil der Chlorverbindung 1,1830 g Chlorsilber, also sehr nahe mit den obigen Versuchen übereinstimmend. Berücksichtigt man nur die Fällungen der Producte von constanter Zusammensetzung, und nimmt man nach *Stass* für das Atomgewicht des Silbers 107,94 und für das des Chlors 35,46 an, so erhält man für das Atomgewicht des Rubidiums, wenn das des Wasserstoffs 1 gesetzt wird,

B	85,31
C	85,32
D	85,55
E	85,24

oder im Mittel

$$Rb = 85{,}36.$$

Das Atom des neuen Metalls ist daher über noch einmal so schwer als das des Kaliums. Wenn auch der gefundene Werth noch des Grades von Genauigkeit entbehrt, dessen Atomgewichtsbestimmungen fähig sind, so glauben wir doch,

dass die gefundene Zahl nicht mehr von der Wahrheit abliegt, als dies bei einem grossen Theile der als richtig angenommenen und ohne Anstand benutzten Atomgewichte der Fall ist. Es bedarf kaum der Erwähnung, dass die bei der beschriebenen Darstellung erhaltenen Rückstände, auf dieselbe Weise wie die Hauptsubstanz behandelt, [343] noch eine nicht unerhebliche Menge Chlorrubidium lieferten.

Es schien zunächst von Interesse, wenn auch nicht mit grosser Genauigkeit so doch annähernd, die Menge des Rubidiums zu bestimmen, welche im Lepidolith vorkommt. Es wurde dazu der Lepidolith von Rozena bei Hradisko in Mähren benutzt, welcher, wie die Spectralanalyse zeigte, neben dem Rubidium auch noch Spuren von Caesium enthielt.

Die Flüssigkeit aus 13,509 g des mit Kalk aufgeschlossenen Lepidoliths wurde zu diesem Zwecke auf gewöhnliche Weise durch Platinchlorid gefällt. Der Niederschlag, welcher aus Chlorplatinkalium und Chlorplatinrubidium bestand, gab mit Wasserstoff reducirt 2,0963 g Chlorkalium und Chlorrubidium. Beide wurden abermals durch Platinchlorid gefällt und der erhaltene Niederschlag so lange mit *kleinen* Portionen Wasser ausgekocht, bis die Lösungen hellgelb erschienen. Die vereinigten Auskochungen setzten beim Eindampfen und Erkalten von Neuem einen Niederschlag ab, der wie der erstere behandelt wurde. Das Chlorplatindoppelsalz, welches beim Concentriren der Flüssigkeiten zum dritten Male niederfiel, wurde derselben Behandlung unterworfen und diese Operationen so lange wiederholt, bis die Niederschläge beim Auskochen sich in wenig Wasser ohne Hinterlassung eines Rückstandes leicht lösten. Die vereinigten schwerlöslichen Platinniederschläge gaben nach der Reduction mit Wasserstoffgas 0,0421 g Chlorrubidium, welche 0,24 Theilen Rubidiumoxyd in 100 Theilen des untersuchten Lepidoliths entsprechen. Combinirt man dieses Resultat mit einer von Hrn. *Cooper* im hiesigen Laboratorium ausgeführten Analyse, so ergiebt sich folgende Zusammensetzung des Lepidoliths von Rozena:

[344]

Kieselerde	.	50,32
Thonerde .	.	28,54
Eisenoxyd	.	0,73
Kalkerde .	.	1,01
Magnesia .	.	0,51
Rubidiumoxyd		0,24
Caesiumoxyd.		Spur
Lithion. .	.	0,70
Fluorlithium	.	0,99
Fluornatrium.		1,77
Fluorkalium	.	12,06
Wasser .	.	3,12
		99,99

Eine Reihe spectralanalytischer Prüfungen von Soolmutterlaugen, die wir hier übergehen zu können glauben, da wir bei der Betrachtung des Caesiums darauf zurückkommen werden, hat gezeigt, dass in den kochsalzhaltigen Quellen nur selten Spuren von Rubidiumverbindungen neben Kali, Natron, Lithion und Caesiumoxyd fehlen, und dass mithin das Rubidium ein der Menge nach zwar immer noch sehr spärlich, aber der Verbreitung nach keineswegs sehr selten vorkommender Körper ist.

2. Metallisches Rubidium und einige seiner Verbindungen.

a. Das Metall.

Da das uns zu Gebote stehende, im Ganzen kaum eine Unze betragende Material zu einer Reduction des kohlensauren Salzes in hoher Temperatur nicht verschwendet werden konnte, so haben wir uns für den Augenblick nur auf den Versuch beschränkt, das Rubidium elektrolytisch abzuscheiden. Leitet man durch geschmolzenes Chlorrubidium einen Strom, der von einer Graphitstange als der positiven Elektrode zu einem Eisendraht als dem negativen Pole geht, so sieht man an dem letzteren das abgeschiedene Rubidium zur Oberfläche aufsteigen und mit röthlichem Lichte verbrennen. Umgiebt man den Eisenpol mit einem Glasglöckchen, durch welches man während des Versuches trocknes
[345] sauerstofffreies Wasserstoffgas leitet, so hört zwar die

Verbrennung auf, allein das Metall sammelt sich dem ungeachtet nicht in dem Glöckchen an, sondern verschwindet in dem Maasse als es entsteht, indem es das Chlorrubidium zu Subchlorür reducirt, welches sich im Chlorid auflöst. Dieses nimmt dadurch in der Nähe des Eisenpols eine intensiv smalteblaue Farbe an. Obgleich sich in der blauen völlig durchsichtigen Masse weder mit blossem Auge noch unter dem Mikroskop die geringste Spur einer metallischen Substanz erkennen lässt, zersetzt dieselbe doch das Wasser unter Entwicklung von Wasserstoffgas und Bildung einer farblosen Lösung, die stark alkalisch reagirt. Chlorkalium bildet unter denselben Umständen ebenfalls ein blaues Subchlorid.

Wiederholt man den Versuch mit einem Gemisch von gleichen Atomen Chlorrubidium und Chlorcalcium, bei der fast noch unter der Glühhitze liegenden Temperatur, in welcher dieses Doppelsalz schmilzt, so erhält man eine Masse, die, in Wasser geworfen, ebenfalls auf das Lebhafteste Wasserstoff entwickelt, mit welchem bisweilen Spuren von Metallkügelchen an die Oberfläche gerissen werden, die sich von selbst entzünden. Allein in Mengen, um die Eigenschaften genauer untersuchen zu können, erhält man das Metall auch auf diese Weise nicht. Dagegen kann das Amalgam des Rubidiums sehr leicht dargestellt werden, wenn man in einer neutralen, wässerigen concentrirten Chlorrubidiumlösung Quecksilber als negative und einen Platindraht als positive Elektrode anwendet. Das Quecksilber verwandelt sich dabei unter Erhitzung in Rubidiumamalgam, das beim Abkühlen zu einer festen, silberweissen, brüchigen, krystallinischen Masse gesteht. Dieses Amalgam zersetzt das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur, nimmt Sauerstoff aus der Luft auf und überzieht sich dabei unter Erhitzung mit einer Schicht von ätzendem Rubidiumoxydhydrat. Das Rubidiumamalgam verhält sich stark elektropositiv gegen Kaliumamalgam, wenn man mit Chlorrubidium oder Chlorkalium aus beiden eine Kette bildet. Das [**346**] Kalium kann daher nicht als das elektropositivste Element betrachtet werden; es ist unter den angegebenen Umständen geprüft elektronegativer als Rubidium.

b. Rubidiumoxydhydrat.

Die Darstellung geschieht am besten aus dem schwefelsauren Salze. Man löst dasselbe in der hundertfachen Menge Wasser auf und erhält die Lösung einige Zeit im Kochen, um sie luftfrei zu machen. Fällt man dieselbe darauf allmählich mit Barytlösung, indem man die Flüssigkeit nahe am Kochpunkt erhält, so setzt sich der Niederschlag nach dem Umrühren in wenigen Augenblicken ab, so dass der Punkt, wo die Schwefelsäure gerade ausgefällt ist, sehr genau getroffen werden kann. Wird die Flüssigkeit rasch in einer Silberretorte eingedampft, so erhält man das Oxydhydrat als eine weisse, etwas ins Grau spielende, poröse Masse, die schon fast unter der Glühhitze in ruhigen Fluss geräth, ihr Hydratwasser beim Glühen nicht verliert und beim Erkalten zu einer spröden, schwer zersprengbaren Masse erstarrt, die einen splitterigen Bruch besitzt und kein deutliches krystallinisches Gefüge zeigt. In der Flamme verflüchtigt sich die Substanz leicht und vollständig; mit Wasser übergossen löst sie sich unter starker Erhitzung. Sie wirkt ätzend wie *Lapis causticus*. An der Luft zerfliesst sie sehr schnell und bildet eine syrupdicke Flüssigkeit, welche sich schlüpferig zwischen den Fingern anfühlen lässt, die Haut corrodirt und die nach und nach unter Aufnahme von Kohlensäure in einfach und endlich in zweifach kohlensaures Rubidiumoxyd übergeht. Von Alkohol wird die Substanz wie Aetzkali aufgenommen und bildet damit eine syrupdicke Flüssigkeit. In Beziehung auf alkalischen Geschmack und alkalische Reaction steht sie dem ätzenden Kali nicht nach. In Platingefässen kann die ätzende Basis nicht geschmolzen werden, sondern greift dieselben wie Aetzkali an.

0,7200 g derselben gaben 0,9286 g schwefelsaures Salz. Sie besteht daher aus

[**347**]

		Berechnet.	Gefunden.
RbO	92,36	91,21	90,29
HO	9,00	8,79	9,71
	102,36	100,00	100,00.

Der nicht unerhebliche Ueberschuss im Wassergehalte, welchen die Analyse giebt, erklärt sich aus der Schwierigkeit, die Verbindung völlig frei von Kohlensäure zu erhalten. Ob

das Rubidium ein Superoxyd und ein Suboxyd bildet, haben wir noch nicht untersucht.

c. Einfach kohlensaures Rubidiumoxyd.

Das Salz lässt sich am besten aus schwefelsaurem Rubidiumoxyd auf die Weise darstellen, dass man das letztere mit Barytwasser fällt, und die abfiltrirte ätzende Lösung mit kohlensaurem Ammoniak bis zur Trockenheit abdampft. Der überschüssig zugesetzte Baryt bleibt beim Auflösen der Masse zurück. Die Lösung giebt beim Abdampfen undeutliche Krystalle und Krystallkrusten von wasserhaltigem kohlensauren Rubidiumoxyd, welche bei stärkerem Erhitzen in ihrem Krystallwasser schmelzen und zuletzt eine wasserfreie sandige poröse Masse zurücklassen, die in der Rothglühhitze schmilzt und beim Erkalten zu einer weissen, undurchsichtigen, krystallinischen Masse erstarrt. Das wasserfreie Salz ist im hohen Grade zerfliesslich und löst sich im Wasser unter bedeutender Wärmeentwicklung. Auf die Haut wirkt es ätzend und corrodirend. Seine alkalische Reaction ist so stark, dass ausgekochtes Wasser, dem nur $\frac{2}{10000}$ davon zugesetzt ist, noch deutlich alkalisch auf geröthetes Lackmuspapier wirkt. In kochendem absoluten Alkohol ist die Verbindung fast unlöslich. 100 Theile lösen nur 0,74 Theile davon. Im Platintiegel geschmolzen verliert sie bei höherer Temperatur ihre Kohlensäure nicht. 1,4632 g des längere Zeit geschmolzenen Salzes verlor bei dem Behandeln mit Schwefelsäure 0,2748 Kohlensäure. Die Zusammensetzung ist daher:

[348]

		Berechnet.	Gefunden.
RbO	93,36	80,93	81,22
CO_2	22,00	19,07	18,78
	115,36	100,00	100,00.

d. Zweifach kohlensaures Rubidiumoxyd.

Die wässerige Lösung des neutralen Salzes geht, mit einer Atmosphäre von Kohlensäure in Berührung, leicht in das saure Salz über. Lässt man die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure verdünsten, so schiesst ein Salz in glasglänzenden, luftbeständigen Krystallen an, die einen prismatischen Habitus zeigen, von denen indessen keine

zur Messung geeigneten Individuen erhalten werden konnten. Die Krystalle reagiren nur äusserst schwach alkalisch, besitzen einen salpeterartigen, kühlenden, nicht kaustischen Geschmack. Beim Erhitzen verlieren sie leicht das zweite Atom Kohlensäure. Im Wasser sind sie leicht löslich. Die Lösung giebt beim Kochen Kohlensäure aus, wahrscheinlich unter Bildung von anderthalbfach kohlensaurem Rubidiumoxyd.

6,5416 g einfach kohlensaures Rubidiumoxyd wurden in einem gewogenen Platintiegel in Wasser gelöst und 14 Tage in einer langsam erneuerten Atmosphäre von Kohlensäure sich selbst überlassen. Nachdem die Lösung über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet war, wurde die Salzmasse noch einmal mit Kohlensäurewasser befeuchtet und abermals auf dieselbe Weise so lange getrocknet, bis keine Gewichtsabnahme mehr stattfand. Das Salz wog nun 0,6878 g. Es ist daher dem zweifach kohlensauren Kali analog zusammengesetzt und besteht aus

		Berechnet.	Gefunden.
RbO	93,36	63,79	63,72
$2CO_2$	44,00	30,06	
HO	9,00	6,15	
	146,36	100,00.	

[349] e. Salpetersaures Rubidiumoxyd.

Das Salz krystallisirt aus seinen wässerigen Lösungen leicht beim raschen Abkühlen in langen undeutlich ausgebildeten Nadeln. Bei langsamer Krystallisation entstehen messbare dihexagonale Prismen mit weniger deutlich ausgebildeten dihexagonalen Pyramiden. Die Krystalle zeigen stets einen vorwiegend prismatischen Habitus. Dem hexagonalen System, welchem dieselben angehören, entspricht das Achsenververhältniss

$$1 : a = 1 : 0,7097$$

dem ein stumpfes Hexagonaldodekaëder mit Polkanten von 78° 40′ und Mittelkanten von 143° 0′ zukommt. Die Pyramidenflächen zeigten sich sehr unvollkommen ausgebildet, so dass die Winkelmessungen keine sehr grosse Schärfe zuliessen. Es konnten nur die Flächen $P . \infty P . P2 . \infty P2$ Fig. 2, S. 40 beobachtet werden.

	Gefunden.	Berechnet.
$p - p_1$	149° 49′	150° 0′
$p_1 - p$	149° 53′	150° 0′
$r - p$*)	129° 20′.	

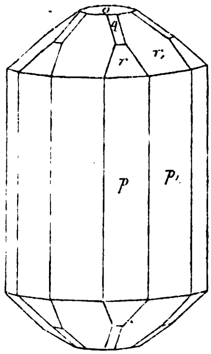


Fig. 2.

Das salpetersaure Salz des Kali's krystallisirt bekanntlich rhombisch, besitzt aber nach *Frankenheim* noch eine zweite hexagonale Grundform, deren hemiëdrische Ausbildung ein Rhomboëder mit Polkanten von 106° 40′ giebt. Dieser Form entspricht ein Hexagonaldodekaëder anderer Ordnung beim salpetersauren Rubidiumoxyd, auf das ich bei dem salpetersauren Caesiumoxyd zurückkommen werde.

Das salpetersaure Rubidiumsalz ist wasserfrei, hält aber wie Salpeter Decrepitationswasser in den Höhlungen seiner Krystalle eingeschlossen; beim Erhitzen zerknistert es daher stark; bei angehender Glühhitze schmilzt es ohne Zersetzung zu einer wasserhellen Flüssigkeit, die strahlig krystallinisch erstarrt, bei stärkerem Erhitzen verliert es Sauerstoff und geht in salpetrigsaures Salz über, das mit ätzendem Rubidiumoxyd gemengt ist und daher das Platin stark angreift. In der Flamme am Platindraht verflüchtigt es sich [**350**] ohne Rückstand. Im Wasser ist es viel löslicher als Salpeter. 100 Theile Wasser lösen bei 0° C. 20,1, bei 10° C. 435 Theile. Von Salpeter werden bei denselben Temperaturen nur 13,3 und 20,4 Theile gelöst.

2,3543 g des Salzes gaben mit Schwefelsäure zersetzt 2,1306 g schwefelsaures Rubidiumoxyd. Es besteht daher aus:

		Berechnet.	Gefunden.
RbO	= 93,36	63,35	63,36
NO_5	= 54,00	36,65	36,64
	147,36	100,00	100,00.

*) Dieser Winkel diente als Berechnung des Achsenverhältnisses.

f. Schwefelsaures Rubidiumoxyd.

Das saure Salz, $\dot{R}b\,\ddot{S}_2$, schmilzt wie das entsprechende Kalisalz in angehender Glühhitze, verliert stärker erhitzt unter Aufschäumen die Hälfte seiner Schwefelsäure und hinterlässt einen festen Rückstand, der in der Weissglühhitze schmelzbar ist. Aus wässeriger Lösung schiesst das neutrale Salz beim langsamen Verdampfen leicht in schönen, grossen, harten, glasglänzenden Krystallen an, die einem rhombischen System angehören, mit dem Axenverhältniss von $a : b : c = 0{,}5723 : 1 : 0{,}7522$, dem ein Rhombenoctaëder mit Mittelkanten von 113° 6′ und Polkanten von 131° 6′ und 87° 8′ zukommt. Die in Fig. 3 gezeichneten Krystalle zeigen folgende Flächen:

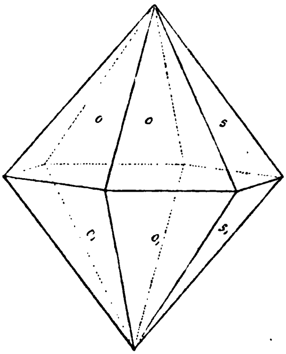


Fig. 3.

$$P \,.\, \infty \breve{P} 2 \,.$$

	Gefunden.	Berechnet.
$o - o$	131° 6′	
$o - o_1$	113° 6′	
$s - o$	130° 36′	130° 42′
$s - s_1$	112° 43′	112° 46′.

Das Salz ist daher mit dem schwefelsauren Kali isomorph, welches nach *Mitscherlich* folgendes Axenverhältniss besitzt:

$$a : b : c = 0{,}5727 : 1 : 0{,}7464.$$

Es ist wasserfrei, völlig luftbeständig, von eigenthümlichem, an den des schwefelsauren Kali's erinnerndem Geschmack. [**351**] Beim Erhitzen decrepitirt es und verliert seine Durchsichtigkeit. Am Platindraht in der Flamme verflüchtigt es sich vollständig. 100 Theile Wasser lösen davon bei + 7° C. 42,4 Theile auf. Von schwefelsaurem Kali werden unter denselben Verhältnissen nur 9,58 Theile gelöst.

1,0098 g des Salzes gaben 0,8872 g schwefelsauren Baryt. Es besteht daher aus

		Berechnet.	Gefunden.
RbO	93,36	70,01	69,86
SO_3	40,00	29,99	30,14
	133,36	100,00	100,00.

Mit schwefelsaurer Thonerde verbindet sich das Salz zu Rubidiumalaun, $\dot{R}b\dddot{S} + \ddot{\ddot{A}}l\dddot{S}_3 + 24\dot{H}$, welcher ausnehmend leicht in grossen, glänzenden, durchsichtigen Krystallen anschiesst, die dem regulären System angehören. Ausser den vorherrschenden Flächen O treten noch ∞O und $\infty O \infty$ auf. Die Krystalle sind luftbeständig und verhalten sich im Uebrigen dem Kalialaun durchaus ähnlich.

Mit den schwefelsauren Salzen des Nickeloxyduls, Kobaltoxyduls, der Magnesia etc. tritt das schwefelsaure Rubidiumoxyd ebenfalls zu Doppelsalzen zusammen, die der ausgezeichneten Gruppe des Typus $\dot{K}a\dddot{S} + \dot{N}i\dddot{S} + \dot{H}_6$ angehören und mit den entsprechenden Kalidoppelsalzen isomorph sind. Diese Rubidiumdoppelsalze sind schwerer löslich als schwefelsaures Rubidiumoxyd und können leicht in grossen, schön ausgebildeten Krystallen erhalten werden. Sie zeigen vorzugsweise die Flächen $\infty P . 0P . + P . P\infty . + 2P\infty$.

h. Chlorrubidium.

Die Verbindung krystallisirt aus ihrer wässerigen Lösung beim schnellen Abdampfen oder Abkühlen sehr undeutlich: erst bei sehr langsamer Verdunstung bilden sich glasglänzende, leicht zerdrückbare Würfel. Ausser den Würfelflächen $\infty O \infty$ waren keine anderen Combinationen zu beobachten. An der Luft sind die Krystalle beständig; beim Erhitzen decrepitiren sie; stärker erhitzt schmelzen **[352]** sie in eben beginnender Glühhitze; in der Flamme am Platindraht verdampfen sie rasch und vollständig. 100 Theile Wasser lösen bei $+ 1^\circ$ C. 76,38 Theile, bei $+ 7^\circ$ C. 82,89 Theile des Salzes. Von Chlorkalium werden unter denselben Verhältnissen 29,47 und 31,12 Theile gelöst.

0,9740 g gaben 1,1541 g Chlorsilber. Das Salz besteht daher aus

		Berechnet.	Gefunden.
Rb	= 85,36	70,65	70,30
Cl	= 35,46	29,35	29,70
	120,82	100,00	100,00

i. Chlorplatinrubidium.

Rubidiumlösungen werden durch Platinchlorid gefällt. Der Niederschlag ist hellgelb, setzt sich beim Kochen leicht als feines schweres Pulver ab, welches unter dem Mikroskop betrachtet aus kleinen, glänzenden, honiggelben durchsichtigen regulären Octaëdern besteht. Die Verbindung ist in Alkohol gar nicht, und in Wasser viel schwieriger löslich als Chlorplatinkalium. Von 100 Theilen Wasser werden gelöst

bei	0°,0 C.	0,193 Theile
»	13 ,5	0,135
»	48 ,0	0,195
»	60 ,0	0,263
»	100 ,0	0,641.

Diese Bestimmungen sind Mittelzahlen aus mehreren Versuchen von solcher Uebereinstimmung, dass man das bei den mitgetheilten Zahlen in der Nähe von 14° C. sich ergebende Löslichkeitsminimum als sicher betrachten kann. Dasselbe spricht dafür, dass das Salz bei niederen Temperaturen mit einem Wassergehalt krystallisirt. Das Chlorplatin in dem Salze verliert in einem Strome Wasserstoff theilweise schon in der Kälte, beim Erhitzen aber leicht und vollständig sein Chlor unter Zurücklassung von Platin und Chlorrubidium. Um die Analyse auszuführen, wurden 1,9398 g des mit reinem Platinchlorid bereiteten, bei [**353**] 150° getrockneten Salzes in einem Strome Wasserstoff erhitzt, wobei eine Gewichtsabnahme von 0,4850 g stattfand. Das durch Wasser aus dem Rückstand extrahirte Chlorrubidium wog 0,7891 g und gab 0,9252 g Chlorsilber. Das abgeschiedene Platin wog 0,6620 g. Die Zusammensetzung des Salzes ist daher:

			Berechnet.	Gefunden.
Chlorplatin	Pt	91,10	34,08	34,13
	Cl_2	70,92	24,39	25,00
Chlorrubidium	Rb	85,36	29,35	28,88
	Cl	35,46	12,19	11,79
		290,84	100,00	100,00.

Die etwas erhebliche Abweichung der gefundenen Zahlen von den berechneten hat ihren Grund in dem Umstande, dass die Wasserstoffreduction in einem Tiegel mit durchbohrtem

Deckel vorgenommen und dabei eine kleine Menge Chlorrubidium mit verflüchtigt wurde.

3. Verbreitung, Darstellung und Atomgewicht der Caesiumverbindungen.

Wir haben dieses Metall bisher nie anders als gemeinschaftlich mit Natrium, Kalium, Lithium und Rubidium in der Natur angetroffen. In reichlichster Menge findet es sich in der Mutterlauge der Dürkheimer Soolquellen, welche zur Gewinnung des Materials gedient haben, mit dem die nachstehende Untersuchung ausgeführt ist.

Um einen Weg zur Abscheidung der reinen Caesiumverbindungen aufzufinden, boten folgende Beobachtungen den ersten Anhaltspunkt dar:

Entfernt man nach den üblichen Methoden die alkalischen Erden aus der Mutterlauge des Dürkheimer Soolwassers, so dass in der von Ammoniaksalzen durch Glühen befreiten Salzmasse nur noch die der Alkaliengruppe angehörenden Basen vorhanden sind, und fällt man die Lösung der so erhaltenen Salzmasse durch Platinchlorid, so erhält man einen gelben, krystallinischen Niederschlag, der im Spectralapparat die intensivste Reaction auf Kali, aber noch **[354]** keine Spur der blauen Caesiumlinien zeigt. Wird der Platinniederschlag 20 Mal mit *wenig* Wasser ausgekocht, so zeigen sich die Auskochungen wie bei der Darstellung der Rubidiumverbindungen immer weniger gelb gefärbt. Prüft man den Niederschlag zwischendurch im Spectralapparate, so werden die Linien $Ka\alpha$ $Ka\beta$ schwächer und schwächer, während allmählich die blauen Caesiumlinien auf dem erblassenden Theile des continuirlichen Kalispectrums zum Vorschein kommen. Das Chlorplatincaesium ist daher wie das Chlorplatinrubidium schwerer in Wasser löslich, als das Chlorplatinkalium. Obgleich das zu diesem unserem ersten Versuche aus 50 g Mutterlauge dargestellte unreine Chlorplatincaesium nicht einmal 1,2 Milligramm betrug, so haben wir doch, auf die Schärfe und Sicherheit der Spectralreactionen gestützt, keinen Anstand genommen, sogleich eine Darstellung im Grossen zu versuchen, bei welcher 240 kg Mutterlauge, die aus 44200 kg Soolwasser erhalten war, verwendet wurden. Die Möglichkeit, aus einer so grossen Menge Rohmaterials die zur folgenden

Untersuchung verwandten Caesiumpräparate darstellen zu können, verdanken wir der freundschaftlichen Zuvorkommenheit des Hr. Dr. *Gundelach*, durch dessen Vermittelung die erste Verarbeitung des Rohmaterials in einer Sodafabrik auf folgende Weise geschah:

Die Mutterlauge wurde in einem Sulfatofen mit Schwefelsäure behandelt und das erhaltene schwefelsaure Salz mit Wasser, dem etwas Aetzkalk zugesetzt war, längere Zeit gekocht. Nach Entfernung des Kalks aus der wässerigen Lösung durch Kleesalz wurde die Schwefelsäure durch salpetersauren Baryt zum grössten Theile ausgefällt und die letzten Antheile derselben mit der noch in Lösung vorhandenen Magnesia durch Barythydrat niedergeschlagen. Die abfiltrirte, darauf mit Salpetersäure neutralisirte Flüssigkeit gab beim Abdampfen eine Salzmasse, die im hiesigen Laboratorium weiter verarbeitet wurde.

Dieselbe hinterliess, mit starkem Alkohol extrahirt, einen an Caesiumsalz noch ziemlich reichen, 6,5 kg wiegenden [**355**] Rückstand, dessen weitere Behandlung unter der Bezeichnung Rückstand I. unten angegeben werden wird.

Die alkoholische Lösung wurde mit einer concentrirten wässerigen Lösung von kohlensaurem Ammoniak vom grössten Theile ihres Lithiongehaltes befreit, nach Entfernung des Lithionniederschlags in einem eisernen Gefäss eingedampft und bis zur völligen Vertreibung der Ammoniaksalze erhitzt. Die ammoniakfreie, mit viel Eisenoxyd gemengte, braune Masse gab eine wässerige Lösung, die zu einer trockenen Salzmasse abgedampft wurde. Diese Salzmasse hinterliess beim Extrahiren einen Rückstand II, auf dessen weitere Behandlung wir gleich zurückkommen werden.

Der Alkoholextract gab mit Platinchlorid versetzt einen gelben Niederschlag, welcher nach dem Auswaschen mit Wasser 8,5134 g wog. Dieser Niederschlag, welcher beim Auskochen mit Wasser seine Zusammensetzung schon nicht mehr änderte, zeigte im Spectralapparat die Caesium- und Rubidiumlinien auf das Intensivste. Er bestand daher fast nur noch aus einem Gemenge von Chlorplatinrubidium und Chlorplatincaesium.

Bei der Reduction in einem Strome Wasserstoff verloren obige 8,5134 g $= A$ 1,8719 g $= B$ an Gewicht. Der Rückstand enthielt reines Platin und neutral reagirendes Chlorcaesium und Chlorrubidium. Bezeichnet man die Menge des

Chlorplatinrubidiums mit x, die des Chlorplatincaesiums*) mit y, so ist

$$x + y = A$$

$$\frac{2\,\mathrm{Cl}}{\mathrm{Pt} + \mathrm{Rb} + 3\,\mathrm{Cl}}\,x + \frac{2\,\mathrm{Cl}}{\mathrm{Pt} + \mathrm{Cs} + 3\,\mathrm{Cl}}\,y = B,$$

woraus sich ergiebt

$$x = 35{,}4975\,B - 7{,}65588\,A$$
$$y = 8{,}6559\,A - 35{,}4975\,B.$$

Substituirt man die Werthe von A und B in die Formel, so ergiebt sich folgende Zusammensetzung des Niederschlags:

[**356**]

Chlorplatincaesium	1,2701
Chlorplatinrubidium	7,2433
	8,5134.

Die mit dem Platinchlorid verbundenen Chloralkalien bestehen daher in 100 Theilen aus

Chlorcaesium	16,93
Chlorrubidium	83,07
	100,00.

Der Rückstand II der zweiten Alkoholextraction gab in Wasser gelöst und mit Platinchlorid versetzt einen gelben Niederschlag, der nach 10 bis 12 maligem Auskochen mit Wasser noch 23 g wog. 13,83 g $= A$ desselben verloren beim Glühen in einem Wasserstoffstrom 3,182 g $= B$ an Gewicht. Die erhaltene Gesammtmenge von 23 g bestand daher aus

Chlorplatincaesium	11,76 g
Chlorplatinrubidium	11,24 »
	23,00

Die in dem Niederschlage enthaltenen Chloralkalien enthielten daher in 100 Theilen:

Chlorcaesium	54,89 g
Chlorrubidium	45,11 »
	100,00.

---

*) Das Atomgewicht des Cs ist hier nach weiter unten mitzutheilenden Versuchen zu 123,35 angenommen.

Der Rückstand I wog 6,5 kg und bestand zum grössten Theile aus Chlorkalium und Chlornatrium. Um das darin noch enthaltene Caesium zu gewinnen, löst man denselben in Wasser und fällt die kochende Lösung mit einer Menge Platinchlorid, die nur 8 bis 10 Tausendtel von dem angewandten Rückstand zu betragen braucht. Indem man den nur durch Abgiessen der überstehenden Flüssigkeit getrennten Platinniederschlag 15 bis 20 Mal mit Wasser auskocht und die Anfangs sehr gelben, später nur noch schwach gefärbten Auskochungen der ursprünglichen Lösung wieder hinzufügt, erhält man einen zweiten Platinniederschlag aus dieser letzteren, der eben so wie der erste behandelt wird. Hat man diese Operation so lange wiederholt, bis die Platinniederschläge beim Auskochen keinen hellgelben, schwerlöslichen Rückstand mehr hinterlassen, so werden sämmtliche [357] durch Auskochen gereinigte Fällungen nach der Reduction durch Wasserstoff mit Wasser extrahirt. Die wässrige Lösung enthält dann ein Gemenge von Chlorrubidium mit Chlorcaesium.

Auf diese Weise behandelt gab ein Kilogramm des Rückstandes 1,0348 g eines solchen Gemenges von Chlorcaesium und Chlorrubidium, aus welchem durch Fällen mit salpetersaurem Silberoxyd 1,1404 g Chlorsilber erhalten wurden.

Bezeichnet man mit A_1 das Gemenge von x_1 Chlorrubidium und y_1 Chlorcaesium, mit B_1 das Gewicht des aus A_1 erhaltenen Chlorsilbers, so ergiebt sich x_1 und y_1 aus den Gleichungen

$$x_1 = 3{,}50963\, B_1 - 3{,}16906\, A_1$$

$$y_1 = 4{,}16906\, A_1 - 3{,}50963\, B_1\,.$$

Mit Hülfe derselben und der Werthe von A_1 und B_1 findet man, dass in dem gesammten, 6,5 kg wiegenden Rückstand I enthalten sind:

Chlorcaesium	2,0267 g
Chlorrubidium	4,6995 g
	6,7262 g

Dies entspricht in 100 Theilen der Zusammensetzung

Chlorcaesium	30,13
Chlorrubidium	69,87
	100,00.

Fasst man alle diese Versuche zusammen, so ergiebt sich, dass aus der Mutterlauge von 44200 kg Dürkheimer Soolwasser im Ganzen erhalten wurden

9,237 g Chlorrubidium
7,272 » Chlorcaesium.

Diese Bestimmungen können natürlich nicht auf Genauigkeit Anspruch machen. Die gefundenen Zahlen sind aber immerhin genau genug, um den approximativen Werth der Rubidium- und Caesium-Mengen auszudrücken, die im Dürkheimer Soolwasser enthalten sind. Mit Zugrundelegung derselben ergiebt sich nach einer im hiesigen Laboratorium [**358**] ausgeführten Analyse folgende Zusammensetzung dieses merkwürdigen Mineralwassers in tausend Theilen:

Zweifach kohlensaurer Kalk	0,28350
Zweifach kohlensaure Magnesia	0,01460
Zweifach kohlensaures Eisenoxydul	0,00840
Zweifach kohlensaures Manganoxydul	Spur
Chlorcalcium	3,03100
Chlormagnesium	0,39870
Chlorstrontium	0,00810
Schwefelsaurer Strontian	0,01950
Chlornatrium	12,71000
Chlorkalium	0,09660
Bromkalium	0,02220
Chlorlithium	0,03910
Chlorrubidium	0,00021
Chlorcaesium	0,00017
Thonerde	0,00020
Kieselerde	0,00040
Freie Kohlensäure	1,64300
Stickstoff	0,00460
Schwefelwasserstoff	Spur
Spuren von phosphorsauren Salzen	0,0000
Spuren von Ammoniaksalzen	0,0000
Spuren von unbestimmbaren organischen Stoffen	0,0000
	18,28028.

Die bei dem Salinenbetrieb in Dürkheim erhaltene, von uns benutzte Mutterlauge, welche als Material zu Soolbädern in den Handel kommt, enthält die neuen Chlormetalle schon

in einer concentrirteren Form. Dieselbe enthält in 1000 Theilen:

Chlorcalcium	296,90
Chlormagnesium	41,34
Chlorstrontium	8,00
Schwefelsaure Strontianerde	0,20
Chlornatrium	20,98
[359] Chlorkalium	16,13
Bromkalium	2,17
Chlorlithium	11,09
Chlorcaesium	0,03
Chlorrubidium	0,04
	396,88.

Die Mutterlaugen der Soolquellen von Kreuznach, Kissingen und Nauheim zeigten ebenfalls bedeutende Spuren von Rubidium- und Caesiumverbindungen, wie die nachstehenden im hiesigen Laboratorium ausgeführten Analysen zeigen.

Soolmutterlauge von Kissingen in 1000 Theilen:

Chlormagnesium	189,59
Schwefelsaure Magnesia	36,01
Chlornatrium	41,37
Chlorkalium	18,72
Bromkalium	10,62
Chlorlithium	12,85
Chlorcaesium	Spur
Chlorrubidium	Spur
	309,16.

Soolmutterlauge von Theodorshall bei Kreuznach in 1000 Theilen:

Chlorcalcium	332,39
Chlormagnesium	32,45
Chlorstrontium	2,86
Chlornatrium	3,44
Chlorkalium	17,12
Bromkalium	6,89
Jodkalium	0,08
Chlorlithium	14,53
Chlorcaesium	bedeutende Spur
Chlorrubidium	Spur
	409,76.

Das Salz, welches aus dieser Mutterlauge auskrystallisirt, scheint von Caesium und Rubidium frei zu sein. Dasselbe [360] ist seines grossen Chlorstrontiumgehaltes wegen merkwürdig. Hr. *Sieber*, der es im hiesigen Laboratorium analysirt hat, fand folgende Zusammensetzung in 1000 Theilen:

Chlorcalcium	54,28
Chlormagnesium	2,76
Chlorstrontium	11,19
Chlornatrium	2,01
Chlorkalium	7,98
Wasser	21,78
	100,00.

Es scheint nach diesen Analysen, als ob das Caesium und Rubidium ein in den Soolquellen ziemlich allgemein verbreiteter Körper sei. Aber auch in Quellen, welche den nicht alkalischen salzarmen salinischen Thermalwassern zuzuzählen sind, findet es sich in nachweisbaren Mengen. Namentlich haben wir es in der Thermalquelle Ungemach in Baden-Baden und in der Höllenquelle daselbst in verhältnissmässig nicht unerheblicher Menge nachweisen können.

Die Ungemachquelle enthält nach einer im hiesigen Laboratorium ausgeführten Analyse in 10000 Theilen Wasser:

Zweifach kohlensauren Kalk	1,475
Zweifach kohlensaure Magnesia	0,712
Zweifach kohlensaures Eisenoxydul	0,010
Zweifach kohlensaures Manganoxydul	Spur
Schwefelsauren Kalk	2,202
Schwefelsauren Strontian	0,023
Schwefelsauren Baryt	geringe Spur
Chlorcalcium	0,463
Chlormagnesium	0,126
Chlornatrium	20,834
Chlorkalium	1,518
Bromkalium	Spur
Chlorlithium	0,451
Chlorrubidium	0,013
Chlorcaesium	Spur
[361] Kieselerde	1,230
Thonerde	0,001
Salpetersäure an Basen gebunden	0,030
Ammoniak an Basen gebunden	0,008

Arseniksäure an Basen gebunden . . .		Spur
Phosphorsäure an Basen gebunden . .		Spur
Kupferoxyd an Säuren gebunden .	geringe	Spur
Unbestimmbare organische Substanzen .		Spur
Freie Kohlensäure		0,456
		29,552.

Auch in dem Wasser des Kochbrunnens zu Wiesbaden und des neuerbohrten Sprudels zu Soden bei Frankfurt finden sich neben Lithion- und Strontiansalzen sowohl Caesium- als Rubidiumverbindungen, die sich schon in der Mutterlauge von 6 bis 8 Liter Wasser leicht durch Spectralanalyse im Platinniederschlag nach dem Auskochen desselben mit Wasser nachweisen lassen. In der Asche von Land- und Seepflanzen, im Chilisalpeter und anderen im Handel vorkommenden Alkaliverbindungen haben wir bei Untersuchung kleinerer Mengen weder Caesium noch Rubidium auffinden können.

Nach diesen Betrachtungen über das Vorkommen und die Verbreitung des Caesiums wenden wir uns zu der Trennungsmethode, durch welche die Verbindungen desselben rein erhalten werden können. Wenn, wie fast immer, Kalium, Rubidium und Caesium neben Natrium und Lithium vorhanden sind, so lassen sich zunächst die drei ersteren leicht von den beiden letzteren durch Platinchlorid trennen. Aus den gefällten drei Platindoppelchloriden entfernt man, wie schon oben erörtert ist, das Chlorplatinkalium leicht dadurch, dass man die Doppelsalze gegen zwanzigmal hintereinander jedesmal mit wenig Wasser auskocht, wobei das leichtlösliche Kalisalz schon zum grössten Theile ausgezogen wird. Die jetzt nur noch wenig Kali enthaltenden Platinverbindungen werden in einem Wasserstoffstrome in kaum beginnender Glühhitze, bei welcher das Chlorcaesium [**362**] und Chlorrubidium noch nicht schmilzt, reducirt. Man laugt die Chlormetalle aus und löst dieselben in ungefähr der 70fachen Menge Wasser auf. Von dem rückständigen, wieder in Platinchlorid verwandelten Platin bereitet man eine Lösung von ungefähr gleicher Verdünnung, erhitzt beide zum Kochen und vermischt sie. Hat sich der nach einigen Augenblicken entstehende Niederschlag beim Abkühlen der Flüssigkeit hinlänglich vermehrt, so wird er abfiltrirt, getrocknet und so lange in der eben beschriebenen Weise von neuem behandelt, bis eine Probe davon im Spectralapparate die Linie *Kaα*

nicht oder kaum mehr zeigt. Der Niederschlag besteht jetzt nur noch aus Chlorrubidium und Chlorcaesium. Zur Entfernung des ersteren benutzt man die Löslichkeit des kohlensauren Caesiumoxyds in absolutem Alkohol, welche dem kohlensauren Rubidiumoxyd abgeht.

Die Trennung des Caesiums gelingt indessen durch wiederholte Extraction der kohlensauren Salze mit absolutem Alkohol nur schwierig, da beide ein in Alkohol nicht ganz unlösliches Doppelsalz zu bilden scheinen. Wir haben es daher vorgezogen, die schwefelsauren Basen mit Barytwasser ätzend zu machen und nur ungefähr den fünften Theil derselben durch Eindampfen mit kohlensaurem Ammoniak in einer Silberschale in kohlensaures Salz zu verwandeln. Alkohol zieht dann aus einem solchen Gemenge das ätzende Caesiumoxyd unter Zurücklassung von caesiumhaltigem kohlensauren Rubidiumoxyd aus. Wiederholt man diese Trennung fünf- bis sechsmal, indem man jedesmal zur Lösung möglichst wenig Alkohol anwendet, so erhält man das Caesiumoxydhydrat frei von Rubidiumoxydhydrat, wie man sich leicht durch Beobachtungen im Spectralapparat überzeugen kann. Es braucht kaum erwähnt zu werden, dass die zahlreichen Rückstände, welche man im Verlaufe der Darstellung erhält, gleich den ursprünglichen Substanzen verarbeitet werden müssen und dass das bei der Darstellung benutzte Platin ohne erheblichen Verlust leicht wiedergewonnen werden kann.

[**363**] Zur vorläufigen Bestimmung des Atomgewichts des Caesiums dienten folgende Versuche: Aus dem durch Auskochen möglichst von Kali befreiten Gemenge von Chlorplatinrubidium und Chlorplatincaesium wurde nach der eben beschriebenen Scheidungsmethode das Chlorcaesium getrennt und das Chlor darin als Chlorsilber bestimmt.

0,5219 g gaben 0,4995 g Chlorsilber.

Die geschiedene Substanz wurde zum zweiten Male derselben Scheidung unterworfen.

1,7690 g gaben jetzt 1,6548 g Chlorsilber.

Bei der zum dritten Male wiederholten Scheidung wurde eine Substanz erhalten, von welcher 0,3727 g 0,3402 g Chlorsilber gaben.

Nach der zum vierten Male wiederholten Scheidung gaben 1,3860 g der Chlorverbindung 1,2518 g Chlorsilber.

1,0124 g der zum fünften Male geschiedenen Substanz gaben 0,9144 g Chlorsilber.

Nach der sechsten Scheidung endlich wurden aus 0,4572 g Substanz 0,4126 g Chlorsilber erhalten.

100 Theile der untersuchten Substanz gaben daher:

nach	der	ersten	Reinigung	95,708	Chlorsilber.
»	»	zweiten	»	93,486	»
»	»	dritten	»	91,280	»
»	»	vierten	»	90,318	»
»	»	fünften	»	90,320	»
»	»	sechsten	»	90,245	»

Man sieht aus diesen Zahlen, dass nach viermaliger Behandlung der Salzmasse mit Alkohol ein Salz erhalten wird, welches bei fortgesetzter gleicher Behandlung constante Zusammensetzung zeigt. Berechnet man daher aus den letzten drei Versuchen das Atomgewicht des Caesiums, so erhält man für dasselbe

123,31
123,31
123,44
Mittel 123,35.

[364] Da viele Rubidium- und Caesiumsalze mit Kalisalzen isomorph sind, so darf die Zahl 123,35 nicht als ein Multiplum oder Submultiplum des Caesiumatoms betrachtet werden. Das neue Metall besitzt daher merkwürdigerweise nächst dem Golde und Jod das grösste Atomgewicht unter allen einfachen Körpern.

4. Metallisches Caesium und einige seiner Verbindungen.

a. Caesiummetall.

Behandelt man geschmolzenes Chlorcaesium im Kreise einer kräftigen Kohlenzinkbatterie, so zeigen sich ganz dieselben Erscheinungen wie bei Chlorkalium und Chlorrubidium.

Das Caesiumamalgam dagegen erzeugt sich in einer wässrigen Lösung des Chlorids unter den beim Rubidium angegebenen Umständen etwas schwieriger. In fester krystallinischer Gestalt kann es nur durch einen sehr kräftigen Strom erhalten werden. Dasselbe ist in dieser Form silberweiss und körnig krystallinisch. Es oxydirt sich an der Luft viel rascher als Rubidiumamalgam und zersetzt das Wasser sehr

leicht. Gegen Natrium-, Kalium- und Rubidiumamalgam mit Chlorkaliumlösung als Erregerflüssigkeit verhält es sich positiv elektrisch. Man wird daher das Caesium als den elektropositivsten der jetzt bekannten einfachen Körper betrachten können.

b. Caesiumoxydhydrat.

Das Verhalten des geschmolzenen Chlorcaesiums im Kreise der Säule lässt kaum einen Zweifel, dass das Metall wie das Kalium ein Suboxyd bildet. Ob es sich mit Sauerstoff zu einem Superoxyd verbindet, was bei seiner grossen Analogie mit dem Kalium sehr wahrscheinlich ist, haben wir noch nicht untersucht. Das Oxydhydrat, welches wie die entsprechende Rubidiumverbindung dargestellt war, gleicht der letzteren in allen Stücken. Es enthält ein Atom Wasser, welches nicht durch Erhitzen ausgetrieben werden kann, ist in hohem Grade zerfliesslich, erhitzt sich mit Wasser [**365**] auf das Heftigste, und ist mindestens so kaustisch wie Aetzkali oder Rubidiumoxydhydrat. In Alkohol löst es sich leicht zu einer syrupdicken Flüssigkeit.

c. Einfach kohlensaures Caesiumoxyd.

Es wird wie das Rubidiumsalz am einfachsten dadurch erhalten, dass man eine kochende Lösung von schwefelsaurem Caesiumoxyd mit Barytwasser zersetzt, die ätzende Flüssigkeit mit kohlensaurem Ammoniak zur Trockenheit abdampft und den etwa ausgeschiedenen kohlensauren Baryt durch Filtration trennt. Die syrupdicke Lösung des kohlensauren Salzes schiesst in undeutlichen wasserhaltigen Krystallen an, die an der Luft sehr schnell zerfliessen. Die Krystalle schmelzen beim Erhitzen leicht in ihrem Krystallwasser und hinterlassen das wasserfreie Salz als eine sandige, zerreibliche, weisse Masse, die mit grosser Begierde Wasser aus der Luft anzieht und dabei zerfliesst. Schon in der Rothglühhitze schmilzt das wasserfreie Salz, ohne in der Weissglühhitze, wo es zu verdampfen anfängt, seine Kohlensäure zu verlieren. In der Flamme am Platindraht verflüchtigt es sich leicht und vollständig. Die wässerige Lösung reagirt und schmeckt stark alkalisch, fühlt sich seifenartig zwischen den Fingern an und corrodirt die Haut, wenn sie längere Zeit damit in Berührung

bleibt. Wasser, welches nur $\frac{1}{10000}$ des Salzes enthält, reagirt noch deutlich alkalisch auf geröthetes Lackmuspapier. Das kohlensaure Caesiumoxyd besitzt die für ein kohlensaures Alkali merkwürdige Eigenschaft, sich in absolutem Alkohol zu lösen. 100 Theile Alkohol nehmen bei 19° C. 11,1 und bei dem Kochpunkt des Alkohols 20,1 Theile auf. Das Salz krystallisirt aus der alkoholischen Lösung bei schneller Abkühlung in kleinen körnigen, undeutlichen Krystallen. Bei langsamer Abkühlung und Temperaturen unter 0° C. sieht man bisweilen in einer alkoholischen Lösung, welche neben dem kohlensauren noch viel ätzendes Caesiumoxyd enthält, zolllange blätterige Nadeln entstehen. 0,7921 g des geschmolzenen Salzes verloren bei Behandlung mit verdünnter [**366**] Schwefelsäure 0,1120 Kohlensäure. Das Salz besteht daher aus:

		Berechnet.	Gefunden.
CsO	131,35	85,65	85,86
CO_2	22,00	14,35	14,14
	153,35	100,00	100,00.

d. Zweifach kohlensaures Caesiumoxyd.

Eine Lösung von einfach kohlensaurem Caesiumoxyd geht in einer Atmosphäre von Kohlensäure schon nach einigen Tagen in dieses Salz über. Die Lösung bildet, wenn sie in der Luft über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur verdampft wäre, grosse, undeutlich ausgebildete, gestreifte, luftbeständige Krystalle, die einen prismatischen Habitus zeigen, nur schwach alkalisch reagiren, beim Kochen in wässeriger Lösung Kohlensäure ausgeben und im Aeussern von dem entsprechenden Rubidiumsalze nicht zu unterscheiden sind. 0,8155 g geschmolzenes einfach kohlensaures Caesiumoxyd nahmen nach längerem Verweilen in einer Kohlensäureatmosphäre und nachherigem Trocknen über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Lufttemperatur um 0,1606 g an Gewicht zu. Die Zusammensetzung des Salzes ist daher:

CsO	131,35	71,25	71,56
$2CO_2$	44,00	23,87	28,44
HO	9,00	4,88	
	184,35	100,00	100,00.

e. Salpetersaures Caesiumoxyd.

Das Salz enthält kein Krystallwasser, ist luftbeständig und schiesst aus seiner wässerigen Lösung in kleinen glasglänzenden Krystallen an, die einen prismatischen Habitus zeigen und an den Prismenflächen besser als an den Enden ausgebildet zu sein pflegen. Die Krystalle, welche bei 14° C. durch langsame Verdunstung erhalten waren, gehören dem hexagonalen Systeme an und sind mit salpetersaurem [367] Rubidiumoxyd isomorph. Die Grundform ist ein stumpfes Hexagonaldodekaëder mit Polkanten von 142° 56′ und Mittelkanten von 78° 58′, dem das Atomverhältniss

$$1 : a = 1 : 0{,}71348$$

entspricht.

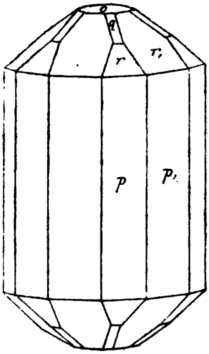


Fig. 4.

Die Flächen, welche beobachtet werden konnten, Fig. 4, sind folgende:

P	∞P	$P2$	$\infty P2$	$0P$	$\frac{3}{4}P$
r	p	r_1	p_1	o	q

	Gefunden.	Berechnet.
$p - p_1$	149° 59′	150° 0′
$p_1 - p$	149 58	150 0
$r - p$ *)	129 29	
$r_1 - p_1$	125 28	125 30
$r - r_1$	161 41	161 28
$r - q$	172 0	172 14
$r_1 - o$	144 39	144 30.

Betrachtet man die angenommene Grundform als ein Hexagonaldodekaëder der zweiten Ordnung, so giebt das derselben entsprechende Hexagonaldodekaëder erster Ordnung bei hemiëdrischer Ausbildung ein Rhomboëder mit Polkanten von 106° 40′. Durch diese Form würde das salpetersaure Caesiumoxyd und also auch das salpetersaure Rubidiumoxyd

*) Dieser Winkel diente zur Berechnung der Grundform.

mit Kali- und Natron-Salpeter isomorph sein; man hat nämlich

Salpetersaures Caesiumoxyd	106°	40′
Salpetersaures Kali . . .	106	30
Salpetersaures Natron . .	106	36.

Bei schneller Krystallisation scheidet sich das Salz in langen, spiessigen, durch viele longitudinale Höhlungen gestreiften Prismen aus. Es schmeckt genau eben so salzig bitterlich kühlend wie Salpeter, so dass man beide durch den Geschmack nicht unterscheiden kann.

Erhitzt schmilzt das Salz schon fast unter der Glühhitze zu einem dünnflüssigen Liquidum, das stark erhitzt Sauerstoff ausgiebt und dabei zuerst in salpetrigsaures Caesium-
[**368**] oxyd und dann unter Aufnahme von Wasser aus der Luft in ätzendes Caesiumoxydhydrat übergeht, welches Platin und Glas angreift.

In absolutem Alkohol ist das Salz nur sehr wenig löslich *).

Im Wasser ist das salpetersaure Caesiumoxyd etwas schwieriger löslich als das entsprechende Kalisalz; während 100 Theile Wasser bei + 3°,2 C. vom letzteren 16,1 Theile lösen, werden vom Caesiumsalz unter denselben Umständen 10,58 Theile aufgenommen.

3,0567 reines salpetersaures Caesiumoxyd gab mit Schwefelsäure zersetzt und heftig geglüht 2,8233 schwefelsaures Salz. Daraus ergiebt sich:

		Berechnet.	Gefunden.
CsO	131,35	70,87	70,80
NO_5	54,00	29,13	29,20
	185,35	100,00	100,00.

f. Saures schwefelsaures Caesiumoxyd.

Versetzt man kohlensaures Caesiumoxyd mit einem Ueberschuss von Schwefelsäure und erhitzt man allmählich, so entweicht so lange Schwefelsäure, bis die Temperatur nahe zur

*) Salpeter ist keineswegs, wie *Berzelius* angiebt, in Alkohol ganz unlöslich. Die geringe Löslichkeit des Caesiumsalzes in Alkohol kann daher nicht als Unterscheidungsmerkmal beider, wie Einer von uns Anfangs geglaubt und angegeben hat, gelten.

Glühhitze gestiegen ist. Die Masse bildet dann eine wasserhelle Flüssigkeit, die bei dem Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Im Wasser aufgelöst schiesst das so erhaltene saure Salz beim langsamen Verdunsten in kleinen, kurzen, rhombischen Prismen an, mit rechtwinkliger Abstumpfung an den Enden und gleichwinkligen Abstumpfungen an den schärferen Seitenkanten. Die Krystalle gehören einem rhombischen System an. Das Verhältniss der Horizontalaxen ist annähernd

$$a : b = 1 : 1{,}38.$$

Die Krystalle sind zu schlecht ausgebildet und an der [**369**] Oberfläche zu wenig glänzend, um eine genauere Messung mit dem Reflexionsgoniometer zuzulassen.

Auch das Verhältniss der Hauptaxe zu den Horizontalaxen liess sich nicht ermitteln, da keine deutlichen Flächen an den Endkanten der Prismen auftraten. Die Krystalle sind Fig. 3 (S. 41) dargestellt.

	Gefunden.	Berechnet.
$p - p$ an a	107° 37′	108°
$p - b$	126°.	

Das Salz reagirt und schmeckt sehr stark sauer, ist aber an der Luft beständig. Bei schwächerem Erhitzen schmilzt es schon unter der Glühhitze ruhig; bei gesteigerter Temperatur entweicht wasserfreie Schwefelsäure unter heftigem Aufschäumen, indem festes neutrales schwefelsaures Caesiumoxyd zurückbleibt, welches erst bei beginnender Gelbglühhitze wieder flüssig wird.

g. Neutrales schwefelsaures Caesiumoxyd.

Die wässerige Lösung des Salzes besitzt einen faden, hintennach bitteren Geschmack. Die Löslichkeit im Wasser ist viel grösser als die des entsprechenden Kalisalzes. 100 Theile nehmen bei — 2° C. vom schwefelsauren Cäsiumoxyd nicht weniger als 158,7 Theile, vom schwefelsauren Kali aber nur 8,0 Theile auf. Aus der wässerigen Lösung schiessen beim langsamen Verdunsten über Schwefelsäure kleine, undeutlich ausgebildete, harte Krystalle an, die den Habitus plattgedrückter, kurzer Prismen zeigen und zu bündelförmigen Gruppirungen zusammengewachsen zu sein pflegen

Diese Krystalle sind wasserfrei, völlig luftbeständig und in Alkohol nicht löslich. Messbare Individuen zu erhalten, ist uns nicht gelungen.

Die Analyse wurde durch Umwandlung des kohlensauren Salzes in schwefelsaures ausgeführt. 0,7921 g geschmolzenes kohlensaures Caesiumoxyd gaben 0,8828 g geschmolzenes schwefelsaures Salz. Daraus folgt:

[370]

		Berechnet.	Gefunden.
CsO	131,35	76,66	76,85
SO_3.	40,00	23,34	23,15
	171,35	100,00	100,00.

Mit den schwefelsauren Salzen des Kobaltoxyduls, Nickeloxyduls, der Magnesia etc. giebt das schwefelsaure Caesiumoxyd eine Reihe sehr leicht und schön krystallisirender Doppelsalze, welche 6 Atome Krystallwasser enthalten und mit den analog zusammengesetzten Salzen des Kalis und Rubidiumoxyds isomorph sind. Die Krystalle zeigten folgende Flächen:

$$0P . \infty P . + P . [P\infty] .. + 2P\infty . \infty P2.$$

Mit schwefelsaurer Thonerde giebt das schwefelsaure Caesiumoxyd ein vierundzwanzig Atome Krystallwasser enthaltendes Doppelsalz, welches wie der entsprechende Kalialaun und Rubidiumoxydalaun regulär krystallisirt.

h. Chlorcaesium.

Neutralisirt man kohlensaures Caesiumoxyd mit Salzsäure und dampft man die Lösung ein, so krystallisirt das Chlorcaesium in kleinen, wasserfreien, undeutlich ausgebildeten Würfeln aus. Bei schneller Krystallisation giebt das Salz wie Salmiak und Chlorkalium ein Haufwerk federförmig gruppirter Krystalle. Das Chlorcaesium schmilzt schon in der angehenden Rothglühhitze und verflüchtigt sich bei höherer Temperatur viel leichter noch als Chlorkalium in weissen Dämpfen. Das geschmolzene Salz erstarrt beim Abkühlen zu einer weissen undurchsichtigen Masse, die an der Luft begierig Feuchtigkeit anzieht und zerfliesst. Bei längerem Glühen an der Luft wird es etwas basisch.

Nach den oben zur Bestimmung des Atomgewichts mitgetheilten Versuchen gaben 1,0124 g Chlorcaesium, dessen

Lösung völlig neutral reagirte, 0,9133 g Chlorsilber und 0,0009 g metallisches Silber aus der Filterasche. Dies entspricht:

[371]

		Berechnet.	Gefunden.
Cs	123,35	77,67	77,67
Cl	35,46	22,33	22,33
	158,81	100,00	100,00.

i. Chlorplatincaesium.

Versetzt man eine wässerige Lösung von Chlorcaesium mit Platinchlorid, so entsteht ein gelber Niederschlag. Die Farbe desselben ist etwas heller als die des Chlorplatinkaliums, weil er schwerer löslich ist als dieses und daher in einem Zustande feinerer Vertheilung niederfällt. Der Niederschlag ist wasserfrei und besteht aus mikroskopischen honiggelben, durchsichtigen, regulären Octaëdern. 100 Theile Wasser lösen von der Verbindung

bei	0°	C.	0,021	Theile
»	11	»	0,072	»
»	40	»	0,118	»
»	68	»	0,234	»
»	100	»	0,382	»

Auch diese Bestimmungen sind Mittel aus mehreren mit grosser Sorgfalt ausgeführten Versuchen, welche unter einander eine befriedigende Uebereinstimmung zeigten. Da fast alles im Handel vorkommende Platin sehr unrein ist und nicht selten ein 6 bis 8 Procent zu niedriges Atomgewicht zeigt, so haben wir das Platin, mit welchem diese Verbindung sowohl wie das oben zur Analyse benutzte Rubidiumdoppelchlorid dargestellt wurde, zuvor gereinigt. Es geschah dies durch Schmelzen von Chlorplatinkalium mit einem leichtflüssigen Gemisch von kohlensaurem Kali und Natron in einer Platinschale, Ausziehen der Masse mit Wasser und Auflösen des Rückstandes in verdünntem Königswasser. Erst nach fünfmaliger Wiederholung dieser Operationen zeigte das Platin ein von 99,1 nur wenig abweichendes Atomgewicht.

Die Analyse des Platindoppelsalzes wurde auf folgende Weise ausgeführt:

[372] Das in einer schwer schmelzbaren U-förmig gebogenen Glasröhre abgewogene Salz wurde bei 160° C. bis 170° C. im Chlorzinkbade getrocknet und gewogen, durch die in Magnesia eingebettete, schwach glühend erhaltene Röhre ein Strom trocknes Wasserstoffgas geleitet und der dadurch bewirkte Gewichtsverlust bestimmt, das Chlorcaesium vom Platin durch Auskochen getrennt, beide für sich gewogen und endlich noch der Chlorgehalt des Chlorcaesiums durch Silberlösung bestimmt. Der Versuch gab:

Angewandtes Chlorplatincaesium	8,6412 g
Verlust bei der Reduction mit H	1,8725
Abgeschiedenes Platin	2,6138
Abgeschiedenes Chlorcaesium. .	4,1544
Erhaltenes Chlorsilber	3,7506.

Daraus folgt:

			Berechnet.	Gefunden.
Chlorplatin	Pt	99,10	30,14	30,25
	Cl_2	70,92	21,57	21,67
Chlorcaesium	Cs	123,35	37,51	37,35
	Cl	35,46	10,78	10,53
		328,83	100,00	100,00.

Es ist nicht ohne Interesse, die Löslichkeit des Chlorplatincaesiums und Chlorplatinrubidiums mit der des Chlorplatinkaliums zu vergleichen. Die Löslichkeit des letzteren ergiebt sich aus folgenden Versuchen, die mit besonderer Sorgfalt ausgeführt wurden und deren Zahlen Mittel aus mehreren gut übereinstimmenden Beobachtungen sind. 100 Theile Wasser lösen

bei 0°,0 C.	0,724	Theile Chlorplatinkalium
6 ,8	0,873	
13 ,8	0,927	
46 ,5	1,776	
71 ,0	3,018	
100 ,0	5,199.	

Interpolirt man aus diesen und den für Chlorplatinrubidium und Chlorplatincaesium angegebenen Zahlen die Löslichkeit [373] für die Temperaturen von 10 zu 10 Grad, so ergeben sich folgende Löslichkeiten in 100 Theilen Wasser:

	Kaliumsalz.	Rubidiumsalz.	Caesiumsalz.
0° C.	0,74	0,184	0,024
10	0,90	0,154	0,050
20	1,12	0,141	0,079
30	1,41	0,145	0,110
40	1,76	0,166	0,142
50	2,17	0,203	0,177
60	2,64	0,258	0,213
70	3,19	0,329	0,251
80	3,79	0,417	0,291
90	4,45	0,521	0,332
100	5,18	0,634	0,377.

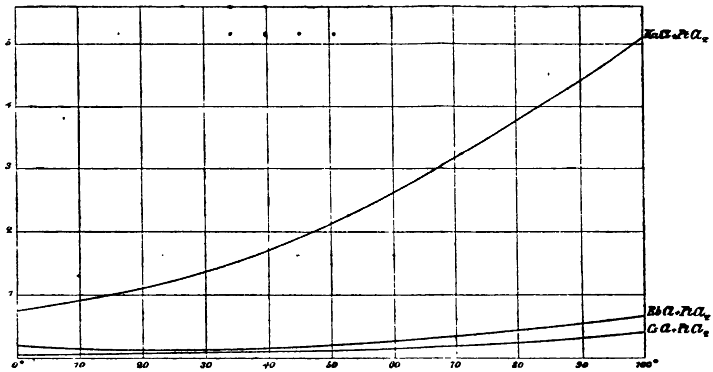


Fig. 5.

Fig. 5 giebt eine graphische Darstellung dieser Löslichkeitsverhältnisse.

5. Reactionen der Rubidium- und Caesiumverbindungen.

Caesium und Rubidium werden weder durch Schwefelwasserstoff noch durch kohlensaures Ammoniak gefällt. Beide Metalle sind daher stets in der Gruppe zu suchen, welche die Magnesia, das Lithion, Natron und Kali umfasst. Von Magnesia, Lithion und Natron unterscheiden sie sich durch ihr Verhalten gegen Platinchlorid, durch das sie wie Kali gefällt werden. Vom Kali lässt sich weder Rubidiumoxyd noch

Caesiumoxyd durch die basenanzeigenden Reagentien unterscheiden. Alle drei werden durch Weinsäure krystallinisch, durch Kieselfluorwasserstoffsäure als opalisirendes, durchscheinendes Pulver, durch Ueberchlorsäure krystallinisch körnig gefällt; alle drei, wenn sie nicht an feuerbeständige Säuren gebunden sind, verflüchtigen sich am Platindraht vollständig und färben die Flamme violett. Zwar erscheint dieses Violett beim Kalium mehr bläulich, beim Rubidium mehr röthlich und beim Caesium noch röthlicher, allein diese kleinen Unterschiede lassen sich nur wahrnehmen, wenn die drei Flammen neben einander betrachtet werden und die verflüchtigten Salze vollkommen rein sind.

[**374**] Durch ihr Verhalten gegen Reagentien lassen sich daher die beiden neuen Elemente nicht von Kalium unterscheiden. Das einzige Mittel, sie, wenn sie vereinigt vorkommen, zu erkennen, bietet die Spectralanalyse dar.

Die Spectren des Rubidiums und Caesiums sind höchst charakteristisch und zeichnen sich durch grosse Schönheit aus. Bei ihrer Untersuchung und Messung haben wir uns eines vervollkommneten Apparates bedient, der in allen Fällen beim Gebrauch erhebliche Vorzüge vor dem in unserer ersten Abhandlung beschriebenen darbietet. Ausser dem, dass er bequemer zu handhaben ist, hellere und schärfere Bilder gewährt, erlaubt er die Spectren zweier Lichtquellen auf das Schärfste mit einander zu vergleichen und zeigt gleichzeitig mit den Spectren eine leicht übersichtliche, mit Ziffern versehene Skale.

Der Apparat ist in Figur 6, S. 64 abgebildet. Auf das obere Ende des gusseisernen Fusses *F* ist eine Messingplatte geschraubt, die das Flintglasprisma *P* von 60° brechendem Winkel und das Rohr *A* trägt, welches an dem dem Prisma zugewendeten Ende durch eine Sammellinse, an dem anderen durch eine Platte verschlossen ist, die mit einem vertikalen Spalt versehen ist. An dem Fusse sind weiter zwei Arme so befestigt, dass sie um eine Axe drehbar sind, von denen der eine das Fernrohr *B* von achtfacher Vergrösserung, der andere das Rohr *C* hält; in dem dem Prisma zugekehrten Ende dieses Rohrs befindet sich eine Sammellinse, in dem anderen eine Skale, die durch Reflexion an der vorderen Prismenfläche sich dem durch das Fernrohr blickenden Beobachter zeigt. Diese Skale ist eine photographische Abbildung einer Millimeterskale, die auf einer Glasplatte in der *Camera*

obscura in dem Maassstabe von etwa $\frac{1}{15}$ hergestellt ist*). Sie ist mit Stanniol so weit gedeckt, dass nur der [375]

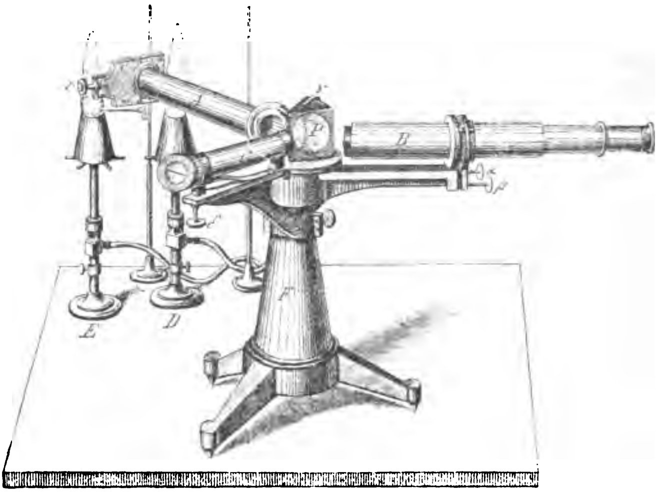


Fig. 6.

schmale Streifen, auf dem die Theilstriche und die Zahlen sich befinden, sichtbar ist.

Von dem Spalt, der in Figur 7, in grösserem Maassstabe dargestellt ist, ist nur die obere Hälfte frei; die untere ist gedeckt durch ein kleines, gleichseitiges Glasprisma, das durch totale Reflexion die Strahlen der Lichtquelle *D* durch den Spalt sendet, während die Strahlen der Lichtquelle *E* frei durch die obere Hälfte desselben treten. Ein kleiner Schirm *S* über dem Prisma hält das Licht von *D* von der oberen Hälfte des Spaltes ab. Bei

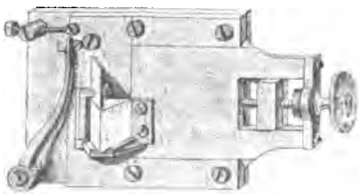


Fig. 7.

*) Diese Millimeterskale war auf einem Glasstreifen gezeichnet, der mit einem dünnen Ueberzuge von Russ und in Glycerin

dieser Anordnung erblickt der Beobachter von den Spectren der beiden Lichtquellen das eine unmittelbar über dem anderen und urtheilt mit Leichtigkeit über die Uebereinstimmung oder Verschiedenheit ihrer Linien*).

Wir beschreiben die Zusammensetzung und Einstellung des Apparates.

Das Fernrohr *B* wird ausserhalb des Apparates so weit ausgezogen, dass man einen sehr weit entfernten Gegenstand deutlich sieht, und dann in den Ring, der dazu bestimmt ist, es zu tragen, eingeschraubt, wozu es nöthig ist vorher die Schrauben α und β zu lösen. Darauf wird das Rohr *A* an seinen Ort gebracht, die Axe von *B* mit der Axe von *A* ungefähr gleichgerichtet, der Spalt so weit ausgezogen, dass er dem durch das Fernrohr Blickenden deutlich erscheint, und dieses durch die Schrauben α und β, von denen die eine Druckschraube, die andere eine Zugschraube ist, gegen seinen Träger so fest gestellt, dass die Mitte des Spalts ungefähr in der Mitte des Gesichtsfeldes sich zeigt. Nun wird das Prisma eingesetzt, nachdem man die Feder, deren oberer Theil in der Zeichnung bei γ sichtbar ist, entfernt hat. Hat das Psisma seine auf dem Messingtischchen bezeichnete Stellung erhalten, bei der seine brechende Kante [376] in dem durch zwei kleine Leisten gebildeten Winkel sich befindet, so wird jene Feder wieder angeschraubt, welche dazu dient dem Prisma eine feste Lage zu sichern. Richtet man nun die Axe des Rohres *A* nach einer hellen Fläche, z. B. nach einer Kerzenflamme, so sieht man das Spectrum dieser in der unteren Hälfte des Fernrohres *B*, wenn man dieses um einen geeigneten Winkel um die Achse des Fusses *F* gedreht hat. Hat man dem Fernrohr diese Stellung gegeben, so befestigt man das Rohr *C* an dem Arme, der es zu tragen bestimmt ist; dreht man dasselbe um einen passenden Winkel um die Axe des Fusses *F* und lässt auf die Skale, die in ihm befestigt ist, Licht fallen, so erblickt

---

gelöstem Wachs versehen war. Die Theilstriche und Zahlen, die im durchgehenden Lichte sich hell auf dunklem Grunde zeigten, bildeten sich in der Photographie dunkel auf hellem Grunde ab. Noch zweckmässiger wäre es, bei dem Spectralapparate eine Skale anzuwenden, die helle Theilstriche auf dunklem Grunde darbietet. Solche werden in Paris von *Salleron* und *Ferrier* in seltener Vollendung angefertigt.

*) Der Apparat ist aus der berühmten optischen und astronomischen Werkstatt von *C. A. Steinheil* in München hervorgegangen.

man in dem Fernrohr *B* das Spiegelbild dieser Skale, das von der vorderen Fläche des Prisma's *P* herrührt. Dieses Spiegelbild bringt man zur vollkommnen Deutlichkeit, indem man die Skale in der Richtung des Rohrs *C* ein- oder ausschiebt; durch Drehung um die Axe dieses Rohrs macht man die Linie, in der die einen Enden der Theilstriche liegen, parallel mit der Grenzlinie des Spectrums, und durch die Schraube *S* bringt man diese beiden Linien zum Zusammenfallen.

Um die beiden Lichtquellen *D* und *E* richtig einzustellen, kann man zwei Methoden benutzen. Die eine beruht auf den hellen Linien, die in dem Spectrum des inneren Kegels der nicht leuchtenden Gasflamme vorkommen, und die so sorgfältig von *Swan* untersucht sind. Schiebt man die Lampe *E* bei dem Spalt vorbei, so findet man leicht eine Stellung, bei der diese Linien sichtbar sind; aus dieser Stellung verschiebe man die Lampe langsam nach links so weit, bis diese Linien ganz oder fast ganz verschwunden sind; dann befindet sich der rechte Saum der Flamme vor dem Spalt, und in diesen ist die Perle des zu untersuchenden Salzes zu bringen. Auf entsprechende Weise ist die Lichtquelle *D* einzustellen. —

Die zweite Methode ist diese: Man stellt das Fernrohr *B* so, dass der hellste Theil des Spectrums einer Kerzenflamme sich ungefähr in der Mitte seines Gesichtsfeldes befindet, [377] bringt dann die Kerzenflamme vor dem Ocular in der Richtung seiner Axe an und sucht vor dem Spalt diejenige Lage für das Auge, bei welcher die obere Hälfte des Spaltes am lebhaftesten glänzt; die Lampe *E* stellt man dann so, dass der Spalt hinter *dem* Theile des Raumes ihrer Flamme erscheint, von welchem nach Einbringung der Perle das meiste Licht ausgeht. Aehnlich findet man den Ort der Lampe *D*, indem man durch das kleine Prisma nach der unteren Hälfte des Spaltes visirt.

Die Schraube ε dient dazu, dem Spalt diejenige Breite zu geben, die der Stärke der Lichtquelle und der Reinheit des Spectrums, die man beabsichtigt, angemessen ist.

Fremdes Licht wird vom Fernrohr abgehalten durch ein schwarzes Tuch, das mit einer kreisförmigen Oeffnung über das Rohr *C* gesteckt und über das Prima *P* und die Röhre *A* und *B* gehängt ist.

Die Beleuchtung der Skale wird am zweckmässigsten durch eine leuchtende Flamme bewirkt, die vor dieselbe ge-

setzt und deren Licht nöthigenfalls gedämpft wird durch ein Stückchen Seidenpapier, das unmittelbar vor der Skale angebracht ist. Mit Leichtigkeit kann man dabei durch Verschieben der Flamme diejenige Helligkeit der Skale erhalten, die für die Lichtstärke des zu beobachtenden Spectrums geeignet ist.

Um von den Spectren des Caesiums und Rubidiums Abbildungen zu erhalten, die zu denjenigen stimmen, welche wir in unserer früheren Abhandlung von den Spectren anderer Metalle veröffentlicht haben, haben wir das folgende Verfahren eingeschlagen:

Das Rohr *C* stellten wir so ein, dass ein gewisser Theilstrich der Skale, und zwar der mit 100 bezeichnete, auf die *Fraunhofer*'sche Linie *D* des Sonnenspectrums fiel, und beobachteten die Lage der *Fraunhofer*'schen Linien *A*, *B*, *C*, *D*, *E*, *F*, *G*, *H* an der Skale. Die gewonnenen Ablesungen mögen *A*, *B*, *C* . . . genannt werden. Darauf wurde eine Skale durch Interpolation berechnet und dann gezeichnet, deren Theilstriche einzeln den Theilstrichen der Skale des Apparates entsprechen, und bei der die den Ablesungen [**378**] *A*, *B*, *C* . . . entsprechenden Punkte so weit von einander abstehen, als die gleichnamigen Linien auf unserer ersten Spectrentafel. Mit Hülfe dieser Skale wurden für die neuen Spectren Curven gezeichnet, deren Ordinaten die Lichtstärken an den verschiedenen Punkten der Skale nach Schätzung ausdrücken. Nach diesen Curven hat der Lithograph die in Taf. II dargestellten Abbildungen gearbeitet*).

Es sind darin, wie in unserer früheren Abhandlung nur diejenigen Linien aufgenommen, welche in Beziehung auf Lage, Schärfe und Intensität die besten Erkennungsmittel abgeben. Wir glauben diesen Umstand hier noch einmal wiederholen und besonders hervorheben zu müssen, weil man sich

*) Die Uebereinstimmung dieser Tafel mit unserer früheren Spectrentafel ist keine vollständige, und kann es nicht sein, da, wie wir uns überzeugt haben, die verschiedenen Abdrücke dieser nicht unerhebliche Unterschiede darbieten. Es thut dies dem Nutzen dieser Tafeln keinen wesentlichen Abbruch. Hat man mit Hülfe einer Skale, wie sie im Texte beschrieben ist, in unsern Tafeln eine Linie gefunden, deren Lage nahe mit der Lage einer Linie übereinstimmt, die man beobachtet hat, so kann man leicht und sicher die Identität beider prüfen, indem man die Stoffe, von denen sie herrühren, gleichzeitig in die beiden Flammen vor dem Spalt bringt.

mehrfach hat verleiten lassen, von Linien, die in unsern Spectren nicht mit verzeichnet sind, auf die Existenz neuer Stoffe zu schliessen.

Wir haben unter dem zu oberst gezeichneten Sonnenspectrum auch das Kaliumspectrum zur Vergleichung noch einmal aufgeführt, da die merkwürdige Uebereinstimmung, welche die neuen Alkalimetalle mit dem Kalium darbieten, auch in ihren Spectren einen unverkennbaren Ausdruck findet. Alle drei zeigen in ihrem mittleren Theile ein continuirliches, nach beiden Seiten allmählich sich abschwächendes Spectrum, das beim Kalium am lichtstärksten, beim Rubidium weniger und beim Caesium am wenigsten lichtstark ist; ebenso treten bei allen dreien die intensivsten und bezeichnendsten Linien nach dem rothen und blauen Ende hin auf.

Unter den Linien des Rubidiums sind besonders die prachtvollen, mit Rbα und Rbβ bezeichneten, von ausserordentlicher [**379**] Intensität und daher zur Erkennung des Metalls am geeignetsten. Weniger intensiv, aber immer noch höchst charakteristisch zeigen sich die Linien Rbδ und Rbγ. Sie sind ihrer Lage nach höchst merkwürdig, da beide jenseits der *Fraunhofer*'schen Linie *A* fallen und die äusserste derselben schon in einem Theile des Sonnenspectrums liegt, der nur noch bei Anwendung besonderer Hülfsmittel dem Auge sichtbar ist. Die übrigen Linien, welche ohnehin auf den continuirlichen Theil des Spectrums fallen, sind wenig als Erkennungsmittel brauchbar, und erscheinen erst, wenn die Substanz sehr rein und die Lichtstärke eine erhebliche ist. Salpetersaures Rubidiumoxyd, Chlorrubidium, chlorsaures und überchlorsaures Rubidiumoxyd zeigen ihrer grossen Flüchtigkeit wegen die Linien am intensivsten. Auch schwefelsaures Rubidiumoxyd und ähnliche Salze geben ein sehr schönes Spectrum. Sogar bei dem kieselsauren und phosphossauren Salze erkennt man dasselbe noch in allen seinen Theilen auf das Deutlichste.

Das Caesiumspectrum ist besonders durch die beiden blauen Linien Csα und Csβ charakterisirt, die ganz in der Nähe der Linie Srδ liegen[4]) und die sich durch eine ausserordentliche Intensität und Schärfe der Begrenzung auszeichnen. Nächst ihnen ist noch die weniger brauchbare Linie Csγ zu erwähnen. Die auf der Tafel verzeichneten gelben und grünen Linien, welche erst bei grosser Lichtintensität zum Vorschein kommen, sind zur Auffindung kleiner Mengen von

Caesiumverbindungen nicht geeignet; sie können aber sehr zweckmässig als Anhaltspunkte für die Reinheit solcher Verbindungen benutzt werden. Sie treten viel stärker und schärfer hervor, als die gelben und grünen Linien des Kalispectrums, welche wir aus diesem Grunde in der Figur gar nicht mit angezeigt haben. In Beziehung auf *Deutlichkeit* der Reactionen verhalten sich die verschiedenen Caesiumverbindungen den entsprechenden Rubidiumverbindungen ganz analog: das chlorsaure, phosphorsaure und kieselsaure Salz gaben die Linien noch vollkommen deutlich. Die *Empfindlichkeit* der Reactionen ist bei den Caesiumsalzen [**380**] etwas grösser als bei den entsprechenden Rubidiumverbindungen: Ein 4 Milligramm schwerer Wassertropfen, der nur 0,0002 Milligramm Chlorrubidium enthält, lässt noch eben die Linien Rbα und Rbβ mit Deutlichkeit erkennen. Von Chlorcaesium dagegen lassen sich unter denselben Umständen leicht noch 0,00005 Milligramm mittelst der Linien Csα und Csβ nachweisen.

Kommen Glieder der Alkaligruppe mit Caesium- und Rubidiumverbindungen gemengt vor, so nimmt natürlich die Empfindlichkeit bedeutend ab, wie sich aus folgenden Versuchen ergiebt, bei welchen die gemischten Chlorverbindungen in einem ungefähr 4 Milligramm wiegenden Wassertropfen am plattgeschlagenen Oehr eines Platindrahtes in die Flamme gebracht wurden:

0,003 Milligramm Chlorcaesium liessen sich noch nachweisen, wenn sie auf obige Weise mit der drei bis vierhundertfachen Menge Chlorkalium oder Chlornatrium gemengt waren. 0,003 Milligramm Chlorrubidium war nur eben noch sichtbar, wenn die zugesetzte Menge Chlorkalium oder Chlornatrium nicht mehr als das hundert- bis hundertfünfzigfache betrug.

0,001 Milligramm Chlorcaesium war noch deutlich wahrnehmbar, wenn es sein 1500faches Gewicht Chlorlithium beigemengt enthielt. 0,001 Milligramm Chlorrubidium konnte dagegen schon nicht mehr erkannt werden, wenn die zugesetzte Chlorlithiummenge das 600fache überstieg.

Am Schlusse dieser Abhandlung können wir schon jetzt eine Frage nicht unberührt lassen, auf die wir später noch einmal werden zurückkommen müssen. Unter der grossen Zahl aller von uns bisher untersuchten Salze, die durch ihre

Flüchtigkeit in der Flamme eine spectralanalytische Untersuchung gestatten, haben wir auch nicht ein einziges angetroffen, welches nicht trotz der grössten Verschiedenheit der darin mit dem Metall verbundenen Elemente die Lichtlinien des Metalls hervorgebracht hätte. So vielen, unter den verschiedenartigsten Verhältnissen angestellten [381] Beobachtungen gegenüber könnte man sich daher leicht zu der Annahme versucht fühlen, dass in *allen* Fällen die Lichtlinien eines Stoffes ganz unabhängig von den übrigen mit demselben chemisch verbundenen Elementen auftreten und dass mithin das Verhalten der Elemente in Beziehung auf das Spectrum ihrer Dämpfe im chemisch gebundenen wie im chemisch ungebundenen Zustande stets dasselbe sei. Und doch ist diese Annahme keineswegs gerechtfertigt: Wir haben mehrfach hervorgehoben, dass die hellen Linien im Spectrum eines glühenden Gases übereinstimmen müssen mit den Absorptionslinien, die dieses Gas in einem continuirlichen Spectrum von hinreichender Helligkeit hervorruft. Es ist bekannt, dass die Absorptionslinien des Joddampfs durch Jodwasserstoffsäure nicht hervorgebracht werden und dass auf der andern Seite die Absorptionslinien von salpetriger Säure sich nicht bei einem mechanischen Gemenge von Stickstoff und Sauerstoff wiederfinden. Nichts spricht gegen die Möglichkeit, dass ein ähnlicher Einfluss der chemischen Verbindung auf die Absorptionslinien, wie es in diesen Beispielen sich bei niederen Temperaturen bemerkbar macht, auch in der Glühhitze stattfinden könne; ändert aber die chemische Verbindung in einem glühenden Gase die Absorptionslinien, so *muss* sie auch die hellen Linien seines Spectrums ändern.

Aus dieser Erwägung scheint zwar zu folgen, dass bei gewissen Verbindungen die Spectrallinien der Elemente, bei andern Verbindungen an deren Stelle neue Linien auftreten; allein es ist immerhin möglich, dass die von uns verflüchtigten Salze bei der Temperatur der Flamme nicht bestehen blieben, sondern zerfielen, so dass es immer die Dämpfe des freien Metalls waren, welche die Linien desselben erzeugten; und dann erscheint es eben so denkbar, dass eine chemische Verbindung stets andere Linien zeigt als die Elemente, aus welchen sie besteht.[5])

Heidelberg, im Juni 1861.

Anmerkungen.

Die vorstehend abgedruckten beiden Abhandlungen haben einen ausserordentlich grossen Einfluss auf die Entwicklung der Wissenschaft ausgeübt, indem sie die Chemie mit einem Forschungsmittel beschenkten, dessen Ergiebigkeit trotz der mehr als dreissig seitdem verflossenen Jahre bei weitem noch nicht erschöpft worden ist. Es ist eine ganze Literatur, die sich an diese Abhandlungen geknüpft hat; und die Zahl der auf dem Wege der Spectralanalyse inzwischen gewonnenen Resultate ist so gross, ihre Beschaffenheit ist so mannigfaltig, dass auch an eine blosse Aufzählung derselben hier nicht gedacht werden kann. Bemerkenswerth ist, dass eine der wichtigsten dieser Anwendungen, die auf das Studium der Himmelskörper, bereits in diesen Abhandlungen mit der grössten Sicherheit vorausgesagt und gekennzeichnet worden ist, wenn auch die Verfasser sich weiter mit dieser Frage hier nicht beschäftigt haben. Es geschah dies später durch den einen von ihnen, *Gustav Kirchhoff*.

Der Text und Inhalt der vorliegenden Arbeiten rührt wesentlich von *Bunsen* her, entsprechend ihrem vorwiegend auf chemische Fragen gerichteten Inhalte. Dass nichtsdestoweniger dem anderen Verfasser, *Kirchhoff* ein wesentlicher Theil an den Ergebnissen gebührt, geht aus der Entdeckungsgeschichte der Spectralanalyse hervor, welche gemäss den unmittelbaren Mittheilungen des einen noch überlebenden Verfassers, Geheimrath *Bunsen*, die folgende ist.

Bunsen hatte sich bereits einige Zeit mit der Verwendung der Flammenfärbungen, die durch verschiedene Salze hervorgerufen werden, zu analytischen Zwecken beschäftigt. Um scheinbar gleichgefärbte Flammen von einander zu unterscheiden, hatte er sich farbiger Gläser und Lösungen bedient,

und auch auf diesem Wege einige Erfolge erhalten. Bei einem Gespräche mit seinem jungen physikalischen Collegen über diesen Gegenstand erklärte ihm dieser, dass man den angestrebten Zweck viel vollkommener erreichen könne, wenn man das Licht der farbigen Flammen durch spectrale Zerlegung vollständig in seine Bestandtheile sondert, und war *Bunsen* bei der Ausführung dieses Gedankens behülflich. Dass die gelbe Linie, die in so vielen Flammen auftritt, und die von *Bunsen* als dem Natrium gehörig erkannt wurde, mit der *D*-Linie des Sonnenspectrums zusammenfällt, war schon bekannt. Vollkommen unerwartet war dagegen eine Erscheinung, welche *Kirchhoff* gelegentlich dieser Arbeiten beobachtete, als er die eine mit Natrium gefärbte Alkoholflamme vor den Spalt des Spectralapparates brachte, während gleichzeitig Sonnenlicht hineinfiel; die Natriumlinie erschien auffallend dunkel und stark, während doch eher eine helle Linie an der Stelle der dunklen zu erwarten war. *Kirchhoff* vermochte im Augenblicke keine Erklärung zu geben; nach vierundzwanzig Stunden hatte er indessen das Princip gefunden, welches seinen Namen trägt, und nach welche mein Körper gerade diejenigen Strahlen stark absorbirt, welche er vorzugsweise aussendet. Damit hatte er gleichzeitig die wissenschaftliche Unterlage für die astronomische Anwendung der Spectralanalyse, welche es vorwiegend mit den Absorptionslinien zu thun hat, gewonnen.

Die hier vorliegenden Abhandlungen haben, wie erwähnt, wesentlich die chemische Seite der Spectralanalyse im Auge. Man wird bei ihrem Studium wieder auf die merkwürdige Verbindung weitester Gesichtspunkte in der Auffassung der Thatsachen mit einer fast zärtlich zu nennenden Sorgfalt und Liebe in der experimentellen Ausarbeitung ihrer Einzelheiten aufmerksam, welche die Arbeiten *Bunsen*'s so deutlich vor allen anderen auszeichnen. Die Isolirung der in den geringsten Mengen vorhandenen Antheile der von ihm neuentdeckten Metalle aus den grossen Mengen seines Ausgangsmaterials, die Vollständigkeit der Untersuchung ihrer Eigenschaften und der ihrer Verbindungen, die Schärfe ihrer Kennzeichnung sind alle vorbildlich geworden für die nicht geringe Zahl späterer Arbeiten, die auf dem von ihm gebahnten Wege eine ähnliche Ernte, die Entdeckung noch unbekannter Elemente mit auffälligen Spectralerscheinungen, heimbrachten. So sind diese beiden Abhandlungen in jedem Sinne klassisch zu

nennen, und ihre unmittelbare belehrende und erziehliche Bedeutung ist bis auf den heutigen Tag noch keineswegs erschöpft.

---

1) *Zu S. 6.* Diese Schätzung der Verbrennungstemperatur führt zu Werthen, die von der Wahrheit ziemlich weit entfernt sind. Es liegt dies einerseits daran, dass die specifische Wärme der Gase nicht, wie in der Rechnung vorausgesetzt, constant, sondern mit steigender Temperatur zunehmend ist; hierdurch ergeben sich die berechneten Werthe zu hoch. Ein zweiter Umstand ist der, dass bei hohen Temperaturen die Verbrennung nicht von vornherein vollständig ist. Denn da die Verbrennungsprodukte dort unbeständig werden, so geht die Verbindung nur so weit, bis die Verhältnisse zwischen unverbrannten und verbrannten Antheilen dem Dissociationsgleichgewicht bei der erreichten Temperatur entsprechen, und dieser Umstand wirkt gleichfalls in dem Sinne, dass die wirklichen Verbrennungstemperaturen erheblich niedriger sind, als die im Text berechneten. *Bunsen* selbst hat später (Gasom. Meth. 2. Aufl. S. 314 u. ff.) den grossen Einfluss des zweiten Umstandes experimentell nachgewiesen.

2) *Zu S. 12.* Cubikmeter ist offenbar ein Druckfehler für Cubikcentimeter.

3) *Zu S. 25.* Diese Voraussage ist nicht nur alsbald von *Bunsen* selbst bestätigt worden, sondern auch in der Folge ist die Spectralanalyse bei weitem das ausgiebigste Mittel zur Entdeckung neuer Elemente gewesen.

4) *Zu S. 68.* Im Original steht irrthümlich Csδ statt Srδ.

5) *Zu S. 70.* Die wissenschaftliche Vorsicht in der Beurtheilung dieser Frage hat sich in der Folge als sehr nothwendig erwiesen. Gegenwärtig lässt sich die Summe unserer Kenntnisse dahin zusammenfassen, dass jedem Stoffe, ob elementar oder zusammengesetzt, sein eigenes Spectrum zukommt, und dass die gleichartigen Spectra der verschiedensten Salze, welche die hier erörterten Metalle bilden können, daher rühren, dass in den Flammen der gleiche Stoff das Leuchten bewirkt. Ob, wie *Bunsen* und *Kirchhoff* vermuthen, die Dämpfe der freien Metalle leuchten, ob es bestimmte Sauerstoffverbindungen sind, oder ob endlich die Lichterscheinungen

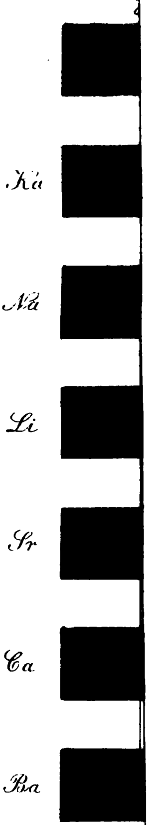
nicht die Folge einfachen Glühens vorhandener Stoffe sind, sondern durch die chemischen Vorgänge derart bedingt sind, dass sie nur im Augenblicke des chemischen Processes auftreten, den fertigen Stoffen aber nicht zukommen (also von unmittelbarer Umwandlung der chemischen Energie in strahlende herrühren) — sind Fragen, die auch noch heute nicht als entschieden angesehen werden können.

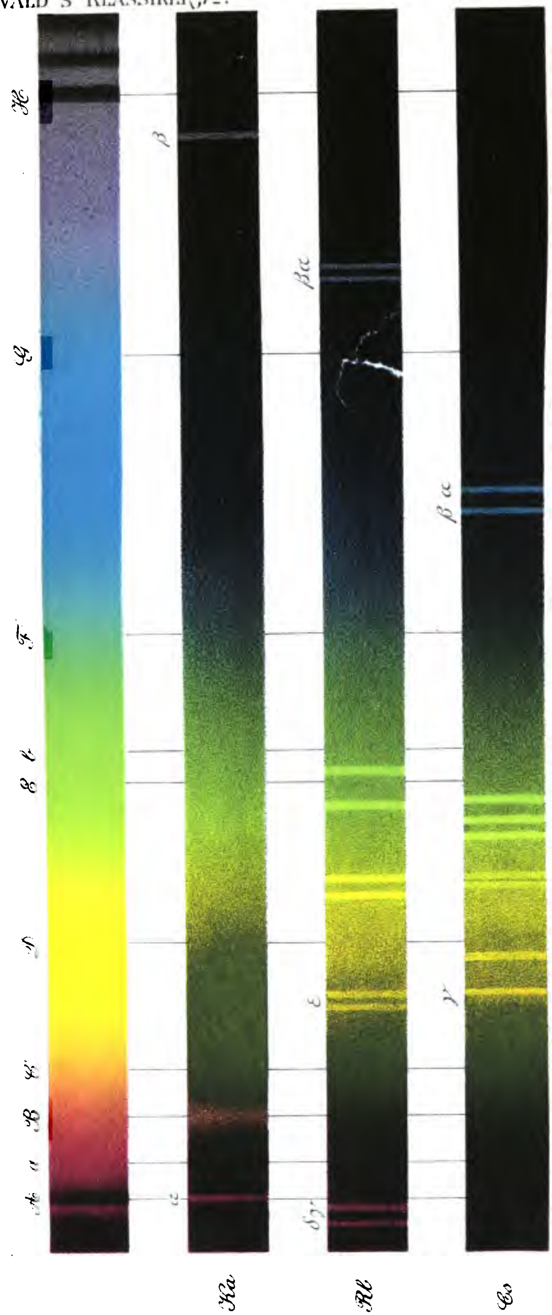
Leipzig, October 1895.

W. Ostwald.

Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.

OSTWALD'S





Wilh. Engelmann

Nr. 9. **H. Hess,** Thermochemische Untersuchungen. (1839—1842.) Herausg. v. W. Ostwald. (102 S.) ℳ 1.60.

» 22. **Woehler u. Liebig,** Untersuchungen üb. d. Radikal d. Benzoesäure. (1832.) Herausg. von Herm. Kopp. Mit 1 Taf. (43 S.) ℳ 1.—.

» 26. **Just** ... (183 ...

» 27. **Rob** ... 184 ... Tex ...

» 28. **L. I** ... gani ... La ...

» 29. **L. V** ... Säu ... W. ...

» 30. **S. C** ... an ... Mi ...

» 34. **R.** ... (18 ... Mit ...

» 35. **Jac** ... häl ... Na ... vo ...

» 38. **R.** ... (18 ... Mit ...

» 42. **Al** ... för ... (42 ...

» 45. **Hu** ... de ... be ... w ...

» 58. **Ca** ... un ... Mi ...

» 66. **J.** ... di ... ne ... de ... L ...

» 68. **Lo** ... li ... 18 ...

» 72. **G. Kirchhoff und R. Bunsen,** Chemische Analyse durch Spectralbeobachtungen. (1860.) Herausgegeben von W. Ostwald. Mit 2 Tafeln und 7 Figuren im Text. (74 S.) ℳ 1.40.

» 74. **Claude Louis Berthollet,** Untersuchungen über die Gesetze ... Verwandtschaft. (1801.) Herausgegeben von W. Ostwald. (1 ... ℳ 1.80.

» 75. **Axel Gadolin,** Abhandlung über die Herleitung aller k... phischer Systeme mit ihren Unterabtheilungen aus ein... Prinzipe. (Gelesen den 19. März 1867.) Deutsch hera... P. Groth. Mit 26 Textfiguren und 3 Tafeln. (92 S.) ...